Ueber einige Abkömmlinge des Ortho-Diamidostilben und über Ortho-Diamidodibenzyl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Otto Holzinger

aus Feuchtwangen (Mittelfranken).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1897.

Ueber einige Abkömmlinge des Ortho-Diamidostilben und über Ortho-Diamidodibenzyl.

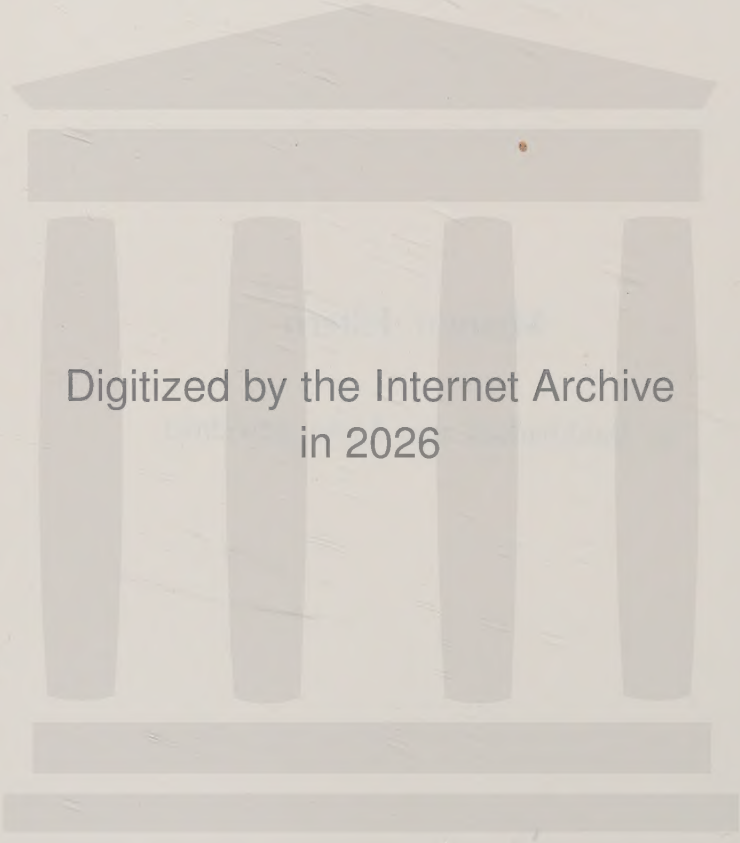
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Otto Holzinger
aus Feuchtwangen (Mittelfranken).

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3
1897.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit und Liebe gewidmet.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0061

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und anregender Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Theoretischer Teil 9

Experimenteller Teil 25

I. Abschnitt: Darstellung des Ausgangsmaterials 25

II. Abschnitt: Versuche zur Alkylierung von O-Diamidostilben . . . 29

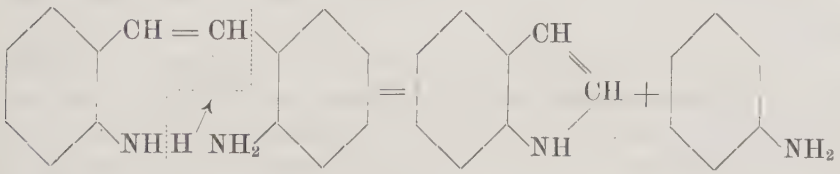
III. Abschnitt: Eine neue Reaktion des O-Diamidostilben 37

IV. Abschnitt: O-Diamidodibenzyl 48

V. Abschnitt: O-Imidodibenzyl 53

Theoretischer Teil.

Veranlassung zu dieser Arbeit gab die von Thiele und Dimroth gefundene, äusserst merkwürdige Reaktion der Bildung von Indol aus O-Diamidostilben.[1])



Es sollte untersucht werden, ob diese Reaktion einer Verallgemeinerung fähig, d. h. auf analog konstituierte Verbindungen übertragbar ist.

Als Ausgangspunkt dieser Versuche sollte in erster Linie O-Diamidostilben dienen.

Es handelte sich demnach um Darstellung grösserer Mengen von O-Dinitrostilben.

Die von Bischoff beschriebene Methode[2]) aus O-Nitrobenzylchlorid und Aetzkali in alkoholischer Lösung leidet an dem Uebelstande einer schlechten und schwankenden Ausbeute, im Maximum bis zu 50 Proc. der Theorie. Es wurden deshalb Versuche zur Verbesserung der Ausbeute nicht unterlassen und zu diesem Zwecke viele und sehr variierende Versuche angestellt.

Von der Thatsache ausgehend, dass die schlechte Ausbeute bedingt ist durch die Bildung des O-Nitrobenzyläthyläther, was einerseits von der starken Base KOH, anderseits von der Gegenwart

1) Berichte 28, 1411.
2) Berichte 21, 2072.

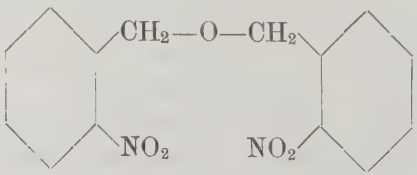
des Alkohols abhängig ist, wurden Versuche mit anderen Basen und solche mit Aetzkali ohne Alkohol angestellt.

Versuche mit OH-freien, organischen Basen, wie Benzylanilin, Aethylbenzylanilin, Pyridin hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es trat entweder keine Reaktion oder totale Zersetzung ein.

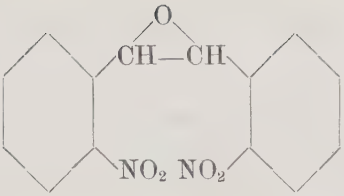
Deshalb musste im wesentlichen das von Bischoff angegebene Verfahren mit alkoholischem Kali beibehalten und die beste Methode hinsichtlich Temperatur und Concentration ausfindig gemacht werden. Versuche nach dieser Richtung waren nicht ganz erfolglos. Es wurde durch genaues Einhalten der Temperatur und langsames Zufliessenlassen des in Wasser gelösten Alkalis mit ziemlicher Sicherheit eine Ausbeute von 55 bis 65 Proc. der Theorie erhalten, während sonst 40 bis 50 Proc. im Maximum erhalten worden waren.

Die Reduktion des O-Dinitrostilben zu O-Diamidostilben wurde nach der von Dimroth (Inaugur.-Diss. 1895) gefundenen, ausgezeichneten Methode mittels Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessiglösung ausgeführt.

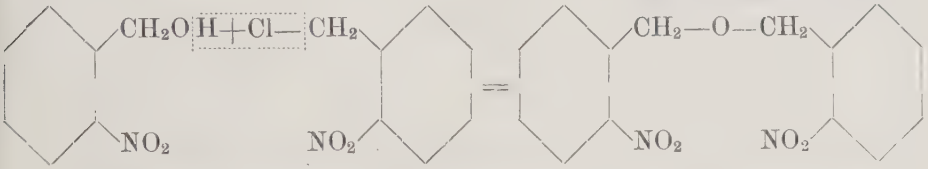
Aus den Mutterlaugen der Stilben-Bereitung wurde ein bisher noch nicht beobachteter Körper vom Schp. 157° isoliert. Derselbe krystallisiert völlig verschieden von O-Dinitrostilben in derben, triklinen, fast farblosen Prismen. Die Lösungsverhältnisse sind annähernd gleich mit O-Dinitrostilben. Durch Reduktion wurde ein von O-Diamidostilben verschiedener, basischer Körper erhalten. Die Ausbeute davon ist leider zu gering, um eine vollendete Untersuchung ausführen zu können. Konstatiert wurde ferner, dass Permanganat langsamer einwirkt, als auf O-Dinitrostilben. Das erhaltene Oxydationsprodukt war ausschliesslich O-Nitrobenzoësäure. Die Vermutung eines Ortho-Para-Dinitrostilben, entstanden aus mit Para-Derivat verunreinigtem O-Nitrobenzylchlorid, bestätigte sich demnach nicht. Nach diesen Ergebnissen und den Resultaten der Analyse dürfte der Körper Ortho-Nitrobenzyläther sein.



Die Analyse würde besser mit einem um 2 H-Atome ärmeren Körper übereinstimmen und könnte dafür folgende Formel aufgestellt werden:



Doch ist nicht recht erklärlich, wie ein solcher Körper hätte entstehen können. Die Bildung von O-Nitrobenzyläther dagegen ist wahrscheinlich gemacht durch intermediär entstehenden O-Nitrobenzylalkohol, welcher mit O-Nitrobenzylchlorid in Reaktion tritt.



Ausschlaggebend wäre eine synthetische Darstellung des O-Nitrobenzyläthers gewesen, die aber nicht gelungen ist.

Neben diesem Körper findet sich, leider nur in minimaler Menge, noch einer vom Schp. 133°. Dinroth (Inaug.-Diss. 1895) gibt für Cis-O-Dinitrostilben den Schp. 126° an. Ob dieser Körper damit identisch ist, konnte nicht festgestellt werden.

Um zu prüfen, ob auch alkylierte Stilbene nach Analogie von O-Diamidostilben reagieren, wurden Versuche angestellt, dieses zu alkylieren. Die Bemühungen blieben jedoch auffallenderweise erfolglos, trotzdem kein Versuch unterlassen worden war, der möglicherweise dazu hätte führen können. Es hat dies vielleicht seine Ursache in der Negativität des mit den Amidogruppen in Ortho-Stellung befindlichen Restes $-CH{=}CH{-}C_6H_4{-}NH_2$. Ein ähnliches Verhältnis liegt zum Beispiel in Ortho- und Para-Nitranilin vor, welche im Gegensatz zu Meta-Nitranilin der Alkylierung nur schwer zugänglich sind.[1])

Wasserfreies, salzsaures O-Diamidostilben mit Methylalkohol im Rohr erhitzt, gibt Schmierebildung mit deutlichem Indolgeruch. Mit Bromäthyl in äthylalkoholischer oder Benzol-Lösung am Rückfluss-

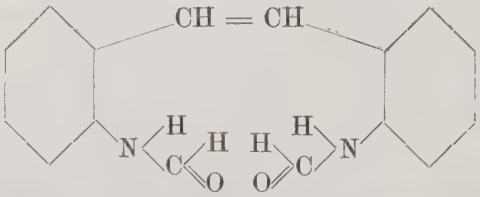
1) A. W. Hofmann (Jahresberichte 1863, 421) gibt an, dass Ortho- und Para-Nitranilin sich nicht alkylieren lassen, wohl aber Meta-Nitranilin. Dagegen ist es Bamberger (Ber. 27. 1 S. 378) unter besonderen Versuchsbedingungen gelungen, durch Erhitzen mit Halogenalkyl im Rohr methyliertes Ortho- und Para-Nitranilin herzustellen.

kühler gekocht, erfolgt keine Einwirkung. Dasselbe ist bei 100° im Rohr der Fall.

Erwärmt man dagegen O-Diamidostilben in Benzol gelöst mit Bromäthyl und frisch geglühtem Magnesiumoxyd bei 150° im Rohr, so erhält man als Reaktionsprodukte Aethylindol und Diäthylanilin.

Dies lässt vielleicht den Schluss zu, dass Alkyl-Derivate des Ortho-Diamidostilben noch leichter als O-Diamidostilben in genannte Komponenten zerfallen.

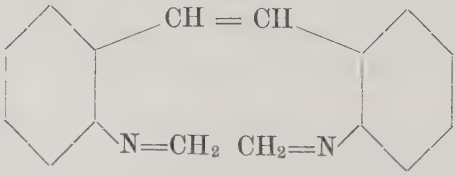
Um zu einem Alkyl-Derivat zu gelangen, wurden ferner aus O-Diamidostilben und Ameisensäure ein Säureamid hergestellt von folgender Konstitution:

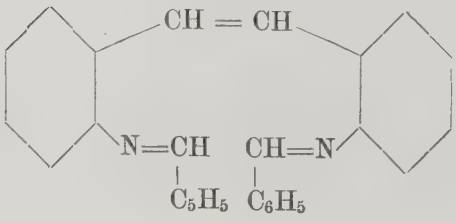


Es wurde gehofft, durch Ersetzung der beiden an N gebundenen H-Atome durch Na, nachherige Behandlung mit Halogenalkyl und Abspaltung der $C\langle^{H}_{O}$-Gruppen zu einem symmetrischen Diäthyl-O-Diamidostilben zu gelangen. Weder die Einführung von Na, noch direkte Alkylierung konnte ausgeführt werden. Beim Behandeln mit Na-Methylat trat Zersetzung in O-Diamidostilben ein.

Eine weitere Möglichkeit, zu einem Alkylderivat zu gelangen, bestand in der Reduktion der Schiff'schen Basen von O-Diamidostilben.

O-Diamidostilben bildet sowohl mit Formaldehyd als mit Benzaldehyd unter Austritt von Wasser sehr leicht Schiff'sche Basen von folgender Konstitution:



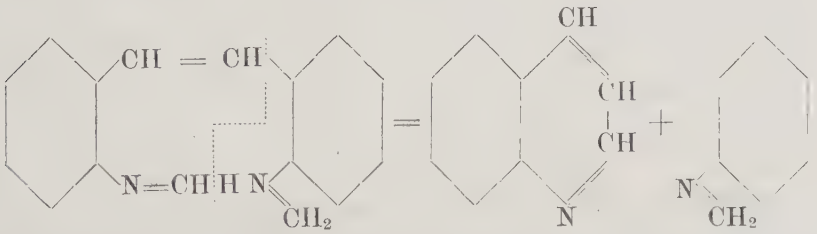


Durch ein geeignetes Reduktionsverfahren müsste man unter Sprengung der Doppelbindungen N = C zu sekundären Basen gelangen.

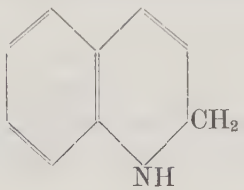
Eine Reduktion in diesem Sinne konnte nicht ausgeführt werden, da beide Körper sehr labiler Natur sind. Durch alkalische Reduktionsmittel werden sie in ihre Komponenten gespalten. Neutrale Reduktionsmittel, wie Zinkstaub, Aluminium-Amalgam sind ohne Einwirkung, sauere nicht anwendbar.

Indem die Schiff'sche Base mit Formaldehyd auf Analogie der Indolbildung untersucht wurde, gelangte man zu einem auffallenden Resultate.

Zu erwarten wäre die Entstehung von Chinolin und Anhydroformaldehydanilin:



Erhalten wurde thatsächlich Dihydrochinolin.



Zu erklären wäre diese Reaktion vielleicht durch primär entstehendes Chinolin und nachherige Reduktion durch reduzierende Zersetzungsprodukte.

Anhydroformaldehydanilin konnte aus dem kohleartig gewordenen Rückstande nicht isoliert werden.

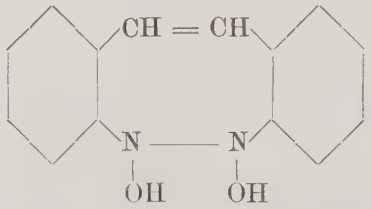
Versuche zur Darstellung von O-Dioxystilben[1]) aus O-Diamidostilben führten überraschenderweise zu einem N-haltigen Körper.

Diazotiert man O-Diamidostilben in üblicher Weise in salzsauerer oder schwefelsauerer Lösung und kocht diese Lösung, so erhält man als Reaktionsprodukt nicht O-Dioxystilben, wie zu erwarten wäre, sondern einen N-haltigen Körper.

1) Aus Salicylaldehyd dargestellt. (Ber. 24, S. 3179.)

Das entstehende Reaktionsprodukt ist eine braune, amorphe Substanz, aus der kein krystallisierender Körper isoliert werden konnte. Wahrscheinlich ist das entstehende, N-haltige Produkt verunreinigt, einerseits mit geringen Mengen sich bildenden O-Dioxystilben, hauptsächlich aber mit nicht zu charakterisierenden amorphen Massen. Die Feststellung der Konstitution des in der Hauptmenge entstehenden Reaktionsproduktes war aus diesen Gründen mit Schwierigkeiten verknüpft. Ein vollständig analysenreiner Körper konnte trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden.

Im Folgenden soll klargelegt werden, dass dem Körper mit grösster Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution zukommt:

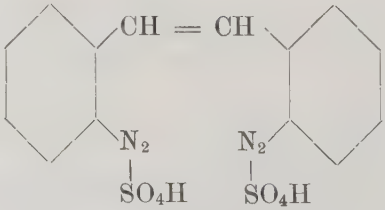


(8 Ring).

Die Tetrazoverbindung aus O-Diamidostilben verliert beim Kochen mit Wasser nur 2 Atome Stickstoff, eine Thatsache, die unter den mannigfachen Reaktionen der Diazokörper wohl noch nicht beobachtet wurde.

Dass dies in der That der Fall ist, geht aus Folgendem hervor:

Aus O-Diamidostilben wurde in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge conc. Schwefelsäure und überschüssigem Amylnitrit ein festes, saueres, schwefelsaueres Orthotetrazostilben hergestellt.



Die Analyse des N ergab 4 Atome.

Der durch Kochen in wässeriger Lösung entweichende N wurde quantitativ bestimmt und ergab 2 Atome.

Das entstandene Reaktionsprodukt war identisch mit dem durch Kochen aus der wässerigen Tetrazolösung sich bildenden, aber ebenfalls kein reines, einheitliches Produkt. Das feste O-Tetrazostilben-

sulfat war noch mit unverändertem O-Diamidostilbensulfat verunreinigt und zur Reinigung nicht geeignet.

Es wurde gehofft, durch Darstellung einer krystallisierten Iso-Tetrazoverbindung, Umlagerung in normale Tetrazoverbindung und Zersetzen durch Kochen zu einem reinen Produkte zu gelangen.

O-Isotetrazostilben lässt sich durch Eintragen einer möglichst concentrierten, wässerigen Lösung des salzsaueren Tetrazosalzes in concentriertes Alkali bei 0° und rasche Steigerung der Temperatur bis 140°, zwar in mässiger Ausbeute, aber sofort krystallisiert erhalten. Dasselbe enthielt keine Spur mehr eines normalen Tetrazosalzes, nachgewiesen durch den Mangel an Kuppelung mit β-Naphtol. Durch verdünnte Säuren, auch durch verdünnte Essigsäure, sowie durch CO_2 liess es sich in normale Tetrazoverbindung umlagern, übereinstimmend mit dem Verhalten anderer, schon bekannter Iso-Diazoverbindungen. Durch Lösen in Wasser, Umlagerung durch verdünnte Säure in normale Tetrazoverbindung und Zersetzen durch Kochen wurde zwar ein an Aussehen besseres Produkt erhalten, die Analyse zeigte aber, dass auch hier kein einheitliches Produkt vorliegt.

Zieht man aus diesen Ergebnissen Schlüsse, so muss man erkennen, dass die Tetrazoverbindung des Stilbens in normaler Weise ohne Nebenreaktion entsteht, und dass vielmehr erst bei der Zersetzung der Tetrazoverbindung die Unregelmässigkeiten in der Reaktion eintreten.

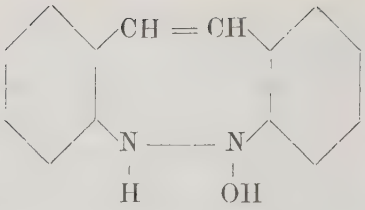
Auf die oben aufgestellte Formel stimmt der C annähernd, innerhalb 1—2 Proc., H befriedigend (0,3 bis 0,4 Proc. zu viel), N vollständig.

Für die Gegenwart sauerer Hydroxyle spricht die Löslichkeit des Körpers in Alkali und Fällung durch CO_2, ferner die Bildung einer allerdings auch nicht rein zu erhaltenden Benzoylverbindung. Mit Diazobenzolsulfosäure scheint eine Kuppelung einzutreten.

Aufklärend für die Konstitution ist ferner das daraus dargestellte Reduktionsprodukt, eine sekundäre Base.

Ein Körper von oben aufgestellter Konstitutionsformel musste durch Reduktion eine sekundäre Base liefern. Dies traf in der That zu. Doch wurde nicht, wie zu erwarten war, ein O-freier Körper erhalten, sondern ein Produkt, welches noch 1 Atom O enthält.

Auf Grund nachfolgender Ergebnisse wurde für diesen Körper folgende Konstitutionsformel aufgestellt:



Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig durch Gefrierpunktserniedrigung ergab, dass der Körper monomolekular ist.

Zwei vollständig durchgeführte Analysen stimmen einwandfrei auf diesen Körper.

Für die Anwesenheit eines saueren Hydroxyls spricht die Löslichkeit des Körpers in Natronlauge, sowie auch die Löslichkeit der Nitrosoverbindung in Natronlauge und Soda.

Wie er sich als schwache Säure verhält, so spielt er auch die Rolle einer schwachen Base, in Uebereinstimmung mit der aufgestellten Konstitutionsformel: das durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung entstehende Monochlorhydrat dissociiert beim Erwärmen mit Wasser oder verdünntem Alkohol vollständig in Base und freier Salzsäure. Die Base ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in conc. Salzsäure und daraus krystallisiert zu erhalten.

Der Körper gibt ferner eine Mononitrosoverbindung, welche deutlich die Liebermann'sche Reaktion zeigt und, wie erwähnt, in Natronlauge und Soda löslich ist.

Wäre die Stellung des Hydroxyls eine andere (durch Wanderung in den Kern) und wären demnach zwei NH-Gruppen vorhanden, so hätte man, da mit einem grossen Ueberschuss von Nitrit gearbeitet wurde, voraussichtlich eine Bisnitrosoverbindung erhalten müssen.

Ausserdem wurde keine Tri- sondern eine Dibenzoylverbindung erhalten, trotzdem überschüssiges Benzoylchlorid zur Anwendung kam.

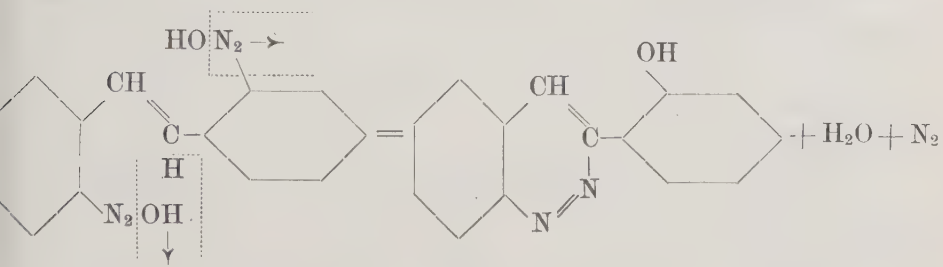
Angenommen, es wäre eine Dibenzoylverbindung entstanden durch Vertretung der beiden Imidwasserstoffatome, so müsste dieselbe durch die Existenz einer OH-Gruppe löslich in Alkali sein. Dass dies nicht der Fall ist, wurde mit Sicherheit konstatiert. Eine kleine Probe der Dibenzoylverbindung wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser fein verteilt zur Ausscheidung gebracht. Auf Zusatz von Natronlauge trat keine Lösung ein, und das Filtrat blieb mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vollständig klar. Die auf dem Filter zurückgebliebene Substanz wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und getrocknet. Durch eine Schmelz-

punktbestimmung (121,5°) wurde konstatiert, dass dieselbe unverändert geblieben war.

Ferner müssten bei einer Atomgruppierung —NH—NH— reduzierende Eigenschaften zum Ausdruck kommen. Weder Fehling'sche Lösung, noch ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird reduziert.

Auch hätte es leicht gelingen müssen, durch Oxydation den entsprechenden Azokörper zu erhalten. Angestellte Oxydationsversuche mit Luft, Bleisuperoxyd und Eisenchlorid brachten keine Veränderung der Base hervor.

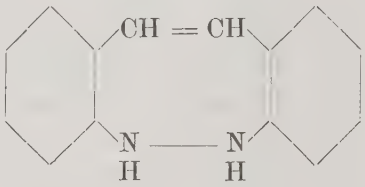
Die gleichen Gründe können ins Feld geführt werden gegen die Annahme, dass beim Zersetzen der salzsauren Diazolösung von O-Diamidostilben der eine der Diazoreste in normaler Weise reagiert, also Hydroxyl an Stelle der Amidogruppe tritt, der andere dagegen unter H_2O-Abspaltung mit einem Wasserstoffatom der entfernter stehenden CH-Gruppe des Acetylenrestes ein Cinnolinderivat liefert.



Denn aus diesem Körper müsste durch Reduktion eine Hydrazoverbindung entstehen, daraus eine Tribenzoyl- oder eine alkalilösliche Dibenzoylverbindung. Alles dies trifft nicht zu und ausserdem stimmen mit diesem Körper, der um die Elemente des Wassers ärmer ist als der von oben aufgestellter Konstitution, die Analysen weit weniger überein, so dass die Möglichkeit eines derartig konstituierten Körpers wohl vollständig ausgeschlossen scheint. Die Formel hätte den Vorzug, dass man nicht von der Annahme einer Umlagerung von Trans- in Cis-Form Gebrauch zu machen hätte, ein Umstand, auf den ich am Schlusse des theoretischen Teils zurückkommen werde.

Ein wichtiges Argument für die Richtigkeit der oben aufgestellten Konstitutionsformel hätte man in Händen gehabt, wenn es gelungen wäre, durch Reduktion unter Sprengung des 8-Ringes zwischen den beiden N-Atomen O-Diamidodibenzyl zu erhalten. Der Versuch wurde mit einem grossen Ueberschuss von Natrium und Amylalkohol ausgeführt und als Reduktionsprodukt thatsächlich eine primäre Base

erhalten, nachgewiesen durch Kuppelung der Diazolösung mit β-Naphtol. Daneben wurde auch eine in verdünnter Säure lösliche, sekundäre Base erhalten, wahrscheinlich das Zwischenprodukt der Reaktion, die Hydrazoverbindung:



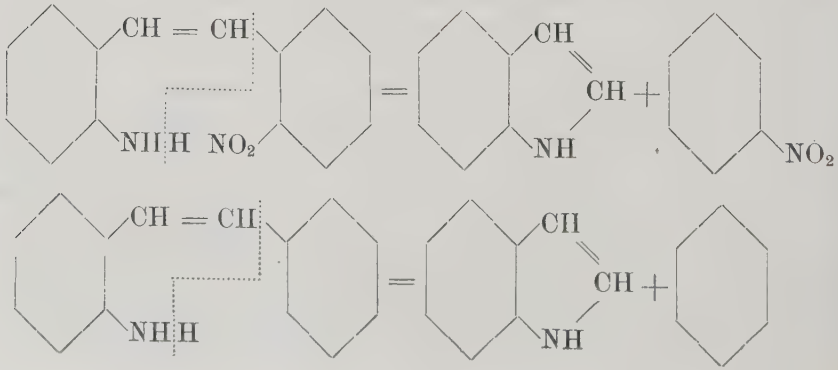
Mit Sicherheit aber konnte O-Diamidodibenzyl nicht konstatiert werden. Die dürftigen Ausbeuten an diesen Reaktionsprodukten und der Mangel an Material hinderten mich leider, diese interessanten Thatsachen weiter zu verfolgen.

Konstatiert wurde ferner, dass der durch Zersetzung der Tetrazolösung von O-Diamidostilben entstehende Körper, sowie dessen Reduktionsprodukt in alkoholisch-alkalischer Lösung Permanganat sofort entfärben. Auch scheinen beide Körper mit Diazobenzolsulfosäure zu kuppeln.

Das feste O-Tetrazostilbensulfat mit absolutem Alkohol gekocht, liefert Stilben, die Zersetzung erfolgt also unter diesen Bedingungen in normaler Weise.

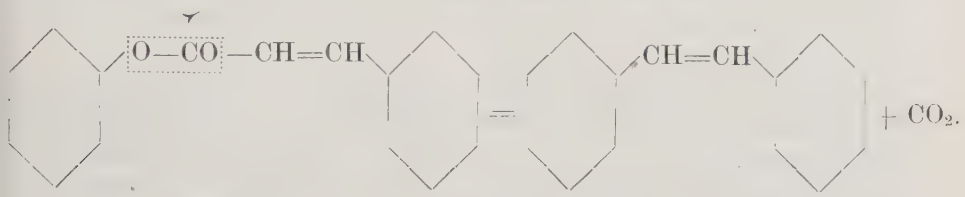
Es wäre von Interesse gewesen, zu konstatieren, ob O-Nitro-Amidostilben und eventuell auch O-Mono-Amidostilben nach Analogie von O-Diamidostilben reagieren.

In dem einen Fall hätte man Indol und Nitrobenzol, im anderen Falle Indol und Benzol als Reaktionsprodukte bekommen müssen.

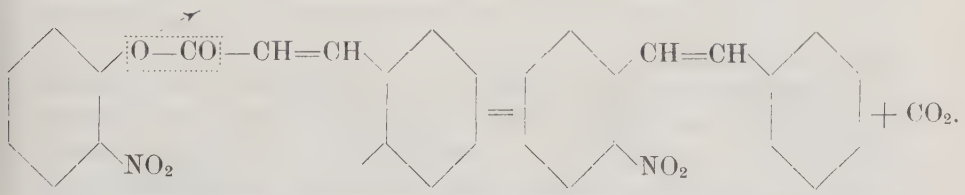


Die Darstellung eines reinen Produktes von O-Nitro-Amidostilben gelang nicht. Das von Bischoff angegebene Verfahren[1]) mit alkoholischem Schwefelammonium erwies sich als so mangelhaft, dass damit nicht zu arbeiten war. Andere Versuche zur einseitigen Reduktion schlugen fehl. So gibt O-Dinitrostilben mit Schwefelnatrium in verdünnter alkoholischer Lösung O-Diamidostilben in mässiger Ausbeute. Nitrobenzol liefert unter gleichen Umständen Azobenzol, O-Nitrotoluol-O-Toluidin.

Ebenfalls erfolglos blieben die Bemühungen, zu einem Mono-Amidostilben zu gelangen. Stilben war erhalten worden aus Phenolzimmtsäureäther durch CO_2-Abspaltung.[2])

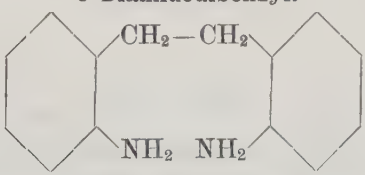


Aus O-Nitrophenolzimmtsäureäther konnte man somit annehmen, in analoger Weise zu Mono-Nitrostilben zu gelangen.



Dieser Aether konnte aus Orthonitrophenol-Natrium und Zimmtsäurechlorid ohne Schwierigkeit dargestellt werden. Eine CO_2-Abspaltung im obigen Sinne konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden. Bei der Destillation, auch im Vakuum, fanden tiefgreifende Zersetzungen statt. O-Nitrophenol wurde als Spaltungsprodukt erhalten, auch wurde Zimmtaldehyd durch Geruch konstatiert.

O-Diamidodibenzyl.



Durch Reduktion von O-Diamidostilben mit einem grossen Ueberschuss von Na (mehr als das Zehnfache der Theorie) in siedender

1) Berichte 21, 2077.

2) Berichte 18, 1945.

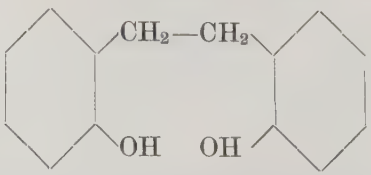
amylalkoholischer Lösung gelangt man zu O-Diamidodibenzyl. Bemerkenswert ist bei dem Reduktionsverfahren der grosse Ueberschuss von Na, der dazu nötig ist. Wendet man weniger an, so erhält man ein unreines Produkt von O-Diamidodibenzyl neben unverändertem O-Diamidostilben. Während sonst Na und Amylalkohol das Mittel ist, um H-Anlagerung im Kern zu bewirken, tritt dies hier absolut nicht ein. Mit CO_2 wurde aus ätherischer Lösung nichts gefällt. Die Lösung reagiert neutral. Mit demselben Reduktionsmittel wurde auch die Schiff'sche Base aus O-Diamidostilben und Formaldehyd behandelt, um zu einer sekundären Base zu gelangen. Das Resultat ist O-Diamidodibenzyl. Aber man bedarf hiezu bedeutend weniger Na (für 1,0 g Substanz nur 0,5 g Na).

Eine Darstellung aus Orthonitrobenzylchlorid und Na (Synthese nach Fittig), Reduktion des O-Diamidostilben in sauerer Lösung, sowie Reduktion mit Na und absolutem Alkohol führten nicht zum Ziele.

O-Diamidodibenzyl unterscheidet sich wesentlich von O-Diamidostilben durch den niedrigen Schmelzpunkt 68° (O-Diamidostilben schmilzt 168°), sowie durch Löslichkeit in Wasser (O-Diamidostilben darin so gut wie unlöslich). Ortho-Diamidostilben ist gelb gefärbt, Ortho-Diamidodibenzyl ist farblos.

Der Körper zeigt alle Eigenschaften einer primären, starken Base: ist diazotierbar und kuppelt. Die Kuppelungsprodukte mit β-Naphtol und R-Salz sind etwas lichter rot gefärbt als die von O-Diamidostilben. Es bildet gut krystallisierende Salze mit zwei Molekülen Säure. Dargestellt wurde das Chlorid, Sulfat und Pikrat. Beide letztern sind ausgezeichnet durch Schwerlöslichkeit in Wasser. Ferner ist eine gut krystallisierende Dibenzoyl- und Diacetylverbindung erhältlich.

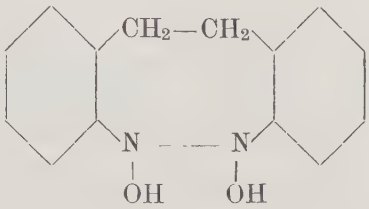
O-Dioxydibenzyl.



O-Diamidodibenzyl wird in salzsauerer Lösung diazotiert und gekocht. Es resultiert als Hauptprodukt O-Dioxydibenzyl.

Der Körper hat den Charakter eines Phenols. Er ist in Alkalien leicht löslich, durch verdünnte Säuren, auch CO_2 daraus fällbar. Im Vakuum sublimiert der Körper unverändert.

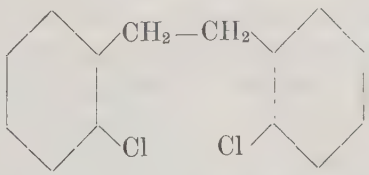
Es wurde erwartet, dass bei der fast gleichen Konstitution des O-Diamidodibenzyl mit O-Diamidostilben eine Analogie der Reaktionen vorhanden wäre und sich demnach ein N-haltiger Körper bildet von folgender Konstitution:



Dass ausser oben angeführter Reaktion, der Bildung von O-Dioxystilben, noch andere Reaktionen nebenher laufen, darauf weist sowohl die Bildung einer nicht unbedeutenden Menge harziger Stoffe hin, als auch die schlechte Ausbeute an O-Dioxydibenzyl. Die Bemühungen, aus den harzigen Massen ausser Ortho-Dioxydibenzyl, welches durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird, noch einen anderen Körper zu isolieren, waren vergebens.

In minimaler Menge bildet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und auf diese Weise isoliert wurde. Dasselbe ist unlöslich in Alkali, stickstofffrei, dagegen halogenhaltig. Das Halogen ist aromatisch gebunden, da in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat keine Reaktion eintrat.

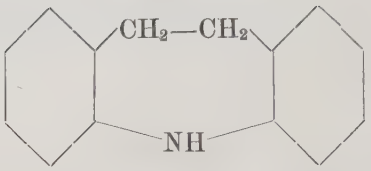
Die Vermutung, dass sich bei der Zersetzung der salzsaueren Tetrazoverbindung von O-Diamidodibenzyl O-Dichlordibenzyl gebildet hat,



dass also Ersatz der beiden Amidogruppen durch Halogen stattgefunden hat, bestätigte die Darstellung des Körpers aus O-Diamidodibenzyl nach der Sandmeyer'schen Reaktion mit CuCl-Lösung und die Analyse desselben.

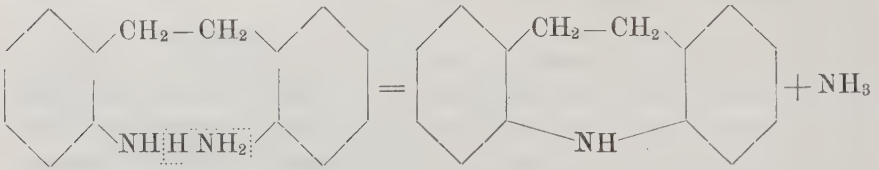
Bemerkenswert sind die grossen Schmelzpunktunterschiede zwischen Ortho-Dichlordibenzyl und dem bereits bekannten Para-Derivat, ersteres schmilzt bei 65°, letzteres bei 112°.

O-Imidodibenzyl.

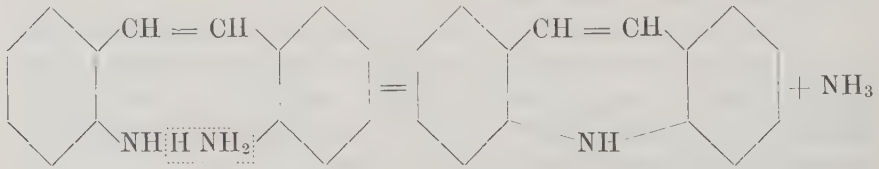


(7 Ring).

Setzt man gleiche Gewichtsteile Base und Chlorhydrat von O-Diamidodibenzyl anhaltend circa 25—30 Stunden einer Temperatur von 260—270° aus, so kommt man durch Abspaltung von 1 Mol. NH_3 zu diesem Körper, welchen ich mit Ortho-Imidodibenzyl bezeichnen will.



Bekanntlich wollten Thiele und Dimroth zu einem analogen N-haltigen 7-Ring gelangen aus O-Diamidostilben:



Das Resultat der Versuche war die Spaltung in Indol und Anilin. (Siehe pag. 9.)

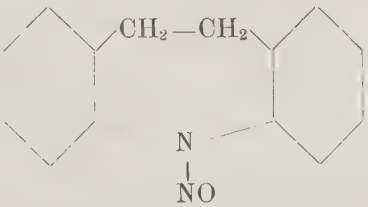
Bringt man bei Ortho-Diamidodibenzyl die gleichen Versuchsbedingungen, Destillation von Base und Chlorhydrat im Vakuum, zur Anwendung, so sublimiert lediglich ein Gemenge von Base und Chlorhydrat. Die bei der Synthese des Carbazol aus O-Diamidodiphenyl angewandten Methoden, Erhitzen mit wässeriger Salzsäure im Rohr, Eintragen der Tetrazolösung in K_2S-Lösung, führten nicht zum Ziele. Im letzteren Falle konnte allerdings durch die dem Carbazol analoge Farbreaktion mit conc. H_2SO_4 und einer Spur HNO_3 das Entstehen eines derartigen Körpers nachgewiesen werden. Eine Ausbeute war jedoch nicht zu erzielen.

O-Imidodibenzyl ist ein durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneter Körper.

Aus Ligroin und beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisiert er in monoklinen, messbaren Prismen mit häufigen

Zwillingsbildungen. Charakteristisch sind die tiefblauen bis grünen Farbreaktionen, die mit einem Minimum von Substanz eintreten, wenn dieselben in conc. H_2SO_4 gelöst und eine Spur Salpetersäure zugefügt wird (analog mit Carbazol und Diphenylamin). Mit roher Schwefelsäure entstehen indigoblaue Färbungen. Der Körper hat den Charakter einer schwachen Base. Ist in verdünnter Säure unlöslich. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Das Chlorhydrat bildet sich beim Einleiten von trockener Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass der Körper monomolekular ist.

Als sekundäre Base ist der Körper charakterisiert durch Bildung eines Nitrosamins:



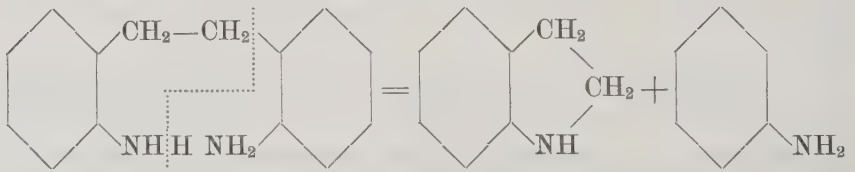
Auf gewöhnlichem Wege mit Mineralsäuren und Nitrit ist dasselbe nicht erhältlich. Auch mit Amylnitrit scheint die Reaktion wenig glatt zu verlaufen. Man gelangt dagegen sofort zu einem krystallisierten reinen Produkt, wenn man in der Kälte in die ätherische Lösung abwechslungsweise conc. Essigsäure und trockenes, gepulvertes Nitrit einträgt. Eine Methode, die vielleicht in ähnlichen Fällen bei Unlöslichkeit des Körpers in verdünnten Säuren und Alkalien gute Dienste leistet. Charakteristisch ist für das Nitrosamin, dass dasselbe in reiner concentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung gibt Dagegen zeigt der Körper nicht die Liebermann'sche Reaktion, was wahrscheinlich in der Zersetzung durch conc. H_2SO_4 seinen Grund hat. Beim Erhitzen mit verdünnter und conc. Salzsäure liess sich salpetrige Säure deutlich nachweisen.

Zieht man Vergleiche in den beschriebenen Reaktionen zwischen O-Diamidostilben und O-Diamidodibenzyl, so gelangt man zu dem interessanten Resultate, dass jede Analogie mangelt. Beide Körper unterscheiden sich konstitutionell nur durch das Vorhandensein resp. Fehlen einer Doppelbindung, und dieser Unterschied bewirkt ein so ganz verschiedenes Verhalten in den Reaktionen. Am auffallendsten ist diese Thatsache in der Bildung von Indol aus O-Diamidostilben einerseits und der Entstehung eines N-haltigen 7-Ringes aus O-Dia-

midodibenzyl anderseits. O-Diamidodibenzyl, diazotiert und gekocht, gibt in normaler Weise O-Dioxydibenzyl, O-Diamidostilben dagegen einen N-haltigen Körper.

Man huldigt der Anschauung, dass die an Doppelbindungen sitzenden Reste starr und unbeweglich sind gegenüber denen an einfachen Bindungen, welche man sich um die Achse der Bindung drehend denkt. Will man damit die Bildung des N-haltigen 8-Ringes aus O-Diamidostilben beim Diazotieren und Kochen in Einklang bringen, so könnte man zu der Anschauung kommen, dass nicht das Trans-Derivat (wie Bischoff angegeben), sondern das Cis-O-Diamidostilben vorliegt. Damit würde auch die Bildung des Indols aus O-Diamidostilben im besten Einklang stehen. Doch sprechen viele Gründe gegen eine derartige Behauptung, und man dürfte daher vielmehr geneigt sein, anzunehmen, dass eine Umlagerung von Trans- in Cis-Modifikation bei der Reaktion stattgefunden hat. Bei Annahme einer Trans-Form würde ein für räumliche Anschauungen sehr komplizierter Bau des Moleküls vorliegen.

Für O-Diamidodibenzyl war die Analogie der Reaktion der Bildung des Indols aus O-Diamidostilben von vornherein in Frage gestellt, da zur Bildung eines Körpers von der Konstitution des Dihydroindol, das hätte entstehen müssen, wohl wenig Tendenz besteht.



Die Bildung eines 7-Ringes aus O-Diamidodibenzyl steht nicht in direktem Widerspruch zur Theorie der rotierenden Beweglichkeit an einfachen Bindungen. Auf dem Wege, den beide Reste um die Achse der Bindung beschreiben, kommen sich die Endglieder (NH_2-Gruppen) sehr nahe und die Gelegenheit zur Ringbildung ist gegeben, falls eine Tendenz zur Bildung eines solchen Ringes vorhanden ist. Nach der von A. v. Baeyer aufgestellten Spannungstheorie sind 7-Ringe existenzfähig. Die Erfahrungen darüber sind freilich noch spärlich, da die Zahl der bekannten Siebenringe noch eine beschränkte ist und diese Körper meist schwer zugänglich sind.

Im Anschluss an diese theoretischen Betrachtungen möge nicht unerwähnt bleiben, dass vielfach angestellte Versuche zur Bildung eines 10-Ringes aus O-Diamidostilben durch Condensation mit Ortho-Diketonen (wie Benzil, Diacetyl, Phenanthrenchinon) erfolglos geblieben sind.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Darstellung von Ortho-Dinitrostilben.

In eine Lösung von 85,0 g O-Nitrobenzylchlorid in 700 ccm 96proc. Alkohol werden bei 25° unter Umrühren mit der Turbine 70,0 g einer kalten 40proc. Kalilauge langsam (innerhalb einer Stunde) eintropfen lassen. Dann wird die Temperatur mässig gesteigert, so dass nach Umlauf von drei Stunden das in der Reaktionsflüssigkeit befindliche Thermometer 50° zeigt. Diese Temperatur wird noch einige Zeit (2—3 Stunden) beibehalten und schliesslich über Nacht stehen gelassen. Die Reindarstellung des O-Dinitrostilben wird in der bekannten Weise ausgeführt, mit der kleinen Abänderung, dass aus Benzol statt aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird.

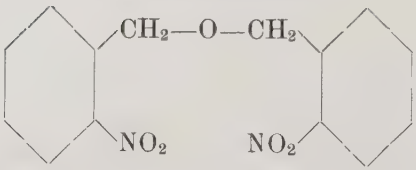
Wird beim Auswaschen mit Alkohol und Wasser mit Sorgfalt gearbeitet, so kann man das erhaltene Produkt, ohne umzukrystallisieren, zur Reduktion recht wohl direkt verwenden. Die Ausbeute an O-Dinitrostilben beträgt 65 Proc. der Theorie, beim Arbeiten mit noch grösseren Mengen war dieselbe etwas geringer, circa 55—60 Proc.

Die Reduktion zu O-Diamidostilben liess sich nach der von Dimroth angegebenen Methode[1]) mit Zinnchlorür-Eisessiglösung elegant und glatt ausführen. Zu achten ist dabei auf Einhalten einer niedrigen Temperatur, nicht über + 5° C., beim Eintragen des O-Dinitrostilben, ferner auf vollständige Sättigung der Zinnchlorür-Eisessiglösung mit trockener Salzsäure.

---

1) Inaugural-Dissertation 1895.

O-Nitrobenzyläther.

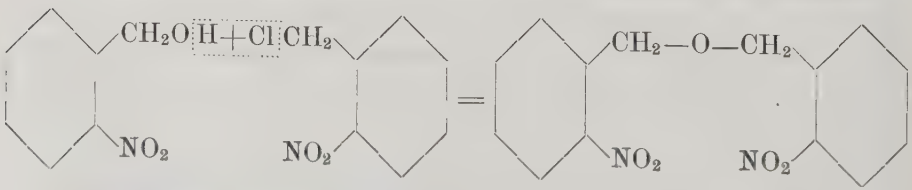


Die Reaktionsflüssigkeit von der Stilbenbereitung lieferte nach dem Abdestillieren des grössten Teils des Alkohols und nach wochenlangem Stehen noch weitere, kleine Mengen von O-Dinitrostilben. In diesem Reaktionsprodukt beobachtete ich zweierlei von O-Dinitrostilben verschiedene Krystalle. Die Trennung konnte nicht anders, als auf mechanischem Wege mittelst der Pinzette vorgenommen werden. Nach dem Waschen mit Wasser und warmem Alkohol wurde qualitativ konstatiert, dass beide Körper kein Halogen, dagegen Stickstoff enthalten.

Der eine in feinen Prismen krystallisierende zeigt den Schmelzpunkt 133°. Er bildet sich leider in so geringer Menge, dass eine weitere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Es ist möglich, dass Cis-Orthodinitrostilben vorliegt. Dimroth fand dafür den Schp. 126°.[1])

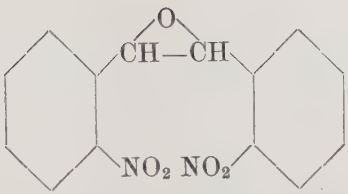
Der andere in derben, triklinen Prismen krystallisierende vom Schp. 157°, bildet sich in etwas grösserer Menge, schätzungsweise $^1/_2$ Proc. der Ausbeute an Dinitrostilben. Die Voruntersuchung zeigte, dass derselbe von Permanganat etwas schwieriger als O-Dinitrostilben angegriffen wird. Als Reaktionsprodukt der Oxydation wurde ausschliesslich und in fast quantitativer Ausbeute O-Nitrobenzoësäure erhalten, 0,49 g aus 0,5 g des Aethers.

Nach diesen Ergebnissen und den Resultaten der Analyse dürfte der Körper Ortho-Nitrobenzyläther sein. Wahrscheinlich ist derselbe entstanden aus in Spuren sich bildendem O-Nitrobenzylalkohol durch Reaktion mit O-Nitrobenzylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure:



Noch besser würde die Analyse mit einem um 2 H-Atome ärmeren Körper übereinstimmen, wofür sich folgende Formel aufstellen liesse:

1) Inaugural-Dissertation 1895.



Dessen Entstehen wäre aber kaum zu erklären.

Von weiteren Versuchen musste wegen Mangels an Material abgestanden werden und die synthetische Darstellung des O-Nitrobenzyläthers, die wohl am besten Aufschluss darüber gegeben hätte, ist nicht gelungen.

Der Körper ist leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, zeigt also mit O-Dinitrostilben ganz analoge Lösungsverhältnisse, ein Umstand, der die Reindarstellung sehr erschwerte.

Zur Analyse I und II war dreimal aus Benzol umkrystalliert worden. Der Körper für Analyse III ist durch sehr langsames Auskrystallisieren aus den gesammelten Benzol-Mutterlaugen gewonnen worden, in wohl ausgebildeten, messbaren, triklinen Krystallen. Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Schp. 157°.

An. I. 0,2495 g Substanz gaben 0,5389 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
0,3183 g „ „ 28,4 ccm N bei 10° u. 710 mm Druck.
An. II. 0,2362 g „ „ 0,5103 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.
An. III. 0,1226 g „ „ 0,2616 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.
0,1526 g „ „ 13,4 ccm N bei 9° u. 711 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_5$:		Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_5$:
C	58,33	58,87	58,76	58,24	58,74
H	4,16	3,81	3,73	3,51	3,49
N	9,72	9,98	—	9,87	9,79

Für O-Dinitrostilben ist berechnet 62,22% C, 3,75% H.
„ O-Dinitrodibenzyl „ „ 61,76% C, 4,41% H.

Die Krystallmessung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. Paul Groth, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Die von Herrn Cand. Fels ausgeführte Untersuchung ergab:
Krystallsystem triklin.

$$a : b : c = 0{,}5484 : 1 : 0{,}6550$$
$$\alpha = 94°28' \quad \beta = 110°27{,}5' \quad \gamma = 87°59'.$$

Beobachtete Formen: {010}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {11$\bar{1}$}, {011}, {041}, {0$\bar{5}$3}, Tafelförmig nach {010} oder kurz prismatisch (anscheinend hexagonal) mit vorherrschenden {001}.

(001) : (010)	= 85° 59′
(110) : (010)	63 7½
(1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0)	62 21
(001) : (1$\bar{1}$0)	73 57½
(110) : (11$\bar{1}$)	35 13

Spaltbar (001) (vollkommen).

Versuche zur Verbesserung der Ausbeute bei der Bereitung von O-Dinitrostilben führten zur Anwendung von Pyridin, Benzyl- und Aethylbenzylanilin[1]), OH-freien Basen statt des Alkali. Dadurch sollte die Bildung des O-Nitrobenzyläthyläthers vermieden sein, da unter Ausschluss von Alkohol gearbeitet werden konnte.

Pyridin reagiert mit O-Nitrobenzylchlorid unter Bildung eines Additionsproduktes, welches nachfolgend beschrieben ist; eine Abspaltung von Salzsäure im gewünschten Sinne konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden. Das Gleiche war bei Anwendung von Benzyl- und Aethylbenzylanilin der Fall. Bei niederer Temperatur trat mit beiden Körpern keine Reaktion ein, bei höherer Temperatur erfolgte unter heftiger Reaktion totale Zersetzung. Mit Nitrobenzol als Lösungsmittel wurden bei Anwendung von Benzylanilin durch Erhitzen bis 150° geringe Mengen O-Dinitrostilben erhalten.

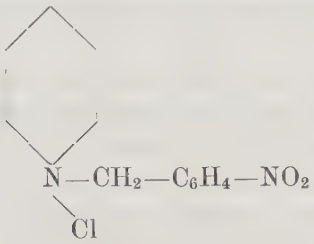
---

1) Die Darstellungsweise dieser Körper sei hier kurz geschildert, da eine diesbezügliche Angabe in der Literatur fehlt:

Darstellung von Benzylanilin: 1 Molekül Benzylchlorid (120,0 g) wird mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (190,0 g) gemischt. Die Reaktion vollzieht sich nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Am nächsten Tage ist in der breiartig erstarrten Masse Benzylchlorid kaum mehr nachzuweisen. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Kalilauge mehrmals durchgeschüttelt, im Scheidetrichter davon getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und das entstandene Benzylanilin von Anilin durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Benzylanilin destilliert bei 24 mm Druck zwischen 195° und 215° fast farblos über und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer festen, krystallinischen Masse. Die Ausbeute beträgt 120,0 g.

Darstellung von Aethylbenzylanilin: 50,0 g Benzylchlorid werden mit 110,0 g Monoäthylanilin mehrere Stunden bis 160° erhitzt. Die weitere Behandlung geschieht in analoger Weise wie beim Benzylanilin. Das entstandene Aethylbenzylanilin wird vom unveränderten Monoäthylanilin durch fraktionierte Destillation getrennt. Es destilliert im Vakuum bei 24 mm konstant bei 176° über als ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches nicht fest wird. Die Ausbeute beträgt 59,0 g.

Pyridin-O-Nitrobenzylchlorid.



Diese additionelle Verbindung bildet sich beim Erwärmen von Pyridin mit O-Nitrobenzylchlorid. Die beim Beginn des Erwärmens flüssige Masse erstarrt plötzlich zu einem Krystallkuchen. Erwärmt man stärker, so wird die Masse wieder flüssig unter Dissociation, was was daraus hervorgeht, dass dieselbe nun nicht mehr fest wird. Es liegt dann jedenfalls eine Lösung von O-Nitrobenzylchlorid in Pyridin vor.

In Alkohol und Wasser ist der Körper leicht und unverändert löslich. Beim Kochen findet Zersetzung statt. Aus Pyridin lässt sich der Körper ohne grosse Verluste umkrystallisieren. Feine, farblose Nadeln vom Schp. 100°.

0,0783 g ang. Substanz gaben 8,0 ccm Stickstoff bei 22° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl_1$:	Gefunden:
N 11,17 %	10,99 %

II. Abschnitt.

Versuche zur Alkylierung von O-Diamidostilben.

Aethylindol und Diäthylanilin als Reaktionsprodukte.

Halogenalkyl ist beim Kochen in alkoholischer oder Benzol-Lösung ohne Einwirkung auf O-Diamidostilben. Im Rohr erhitzt, trat bei 100° auch nach mehrstündigem Erhitzen keine Reaktion ein. Verfährt man in folgender Weise, so erhält man Aethylindol und Diäthylanilin als Reaktionsprodukte, ohne dass alkyliertes Ortho-Diamidostilben nachzuweisen wäre: 2,0 g O-Diamidostilben, 2,0 g frisch geglühtes Magnesiumoxyd, 5,0 g Bromäthyl und 30 ccm Benzol wurden im Rohr 5 Stunden bis 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre, der deutlich Indolgeruch zeigte, wurde mehrmals tüchtig mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Aus der saueren Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von Ammoniak ein Oel aus, das mit Wasserdampf destilliert und

durch Aether isoliert wurde. Als Diäthylanilin, dessen charakteristischen Geruch es zeigte, wurde es identifiziert durch Darstellung des Pikrates. Schp. 155°.

Die Benzollösung wurde wiederholt mit Sodalösung durchgeschüttelt und dann abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, durch Aether isolierte Oel zeigte die für Aethylindol charakteristischen Reaktionen: durch wässerige, salpetrige Säure und durch rauchende Salpetersäure ein roter Niederschlag, ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wurde gerötet. Die Ausbeute betrug 0,8 g. Indol konnte es nicht sein, da das Präparat auch nach tagelangem Stehen unter Wasser nicht fest wurde, was bei Indol sehr bald der Fall ist. Zur Analyse wurde das Pikrat hergestellt, welches indessen nicht vollständig rein zu erhalten war. Für Aethylindolpikrat konstatierte ich an einem vorhandenen Präparate den Schmelzpunkt unpräzis bei 168°, in der Literatur fehlt diese Angabe. Dieses Pikrat schmilzt ebenfalls unpräzis bei 160°.

Analyse des Aethylindolpikrats:

0,0966 g Substanz gaben 0,1774 g CO_2 und 0,0301 g H_2O.

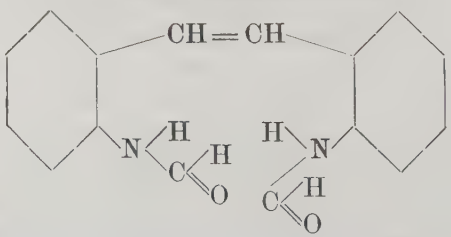
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7N_4$:	Gefunden:
C 51,33 %	50,09 %
H 3,74	3,52

Für Indolpikrat ist berechnet:

C 48,55 %
H 2,89

Man hat demnach Grund, anzunehmen, dass ein alkyliertes O-Diamidostilben entstanden war, dieses aber noch leichter als O-Diamidostilben der Reaktion der Indolbildung zugänglich ist und somit der Zersetzung in die genannten Komponenten, Aethylindol und Diäthylanilin, unterliegt.

Diformyl-O-Diamidostilben.



O-Diamidostilben 5,0 g und kryst. Ameisensäure 15,0 g werden $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbade (Temp. 125—135°)

erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines gelbbraunen, feinkrystallinischen Pulvers, die nach dieser Zeit beendet ist. Dann wird mit Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt erschöpfend mit Wasser ausgewaschen, schliesslich mit Alkohol und Aether nachgewaschen (zur Befreiung von O-Diamidostilben) und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5,8 g, entsprechend 92 Proc. der Theorie.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, in Alkalien und Säuren. Löslich in Benzophenon und heissem Nitrobenzol.

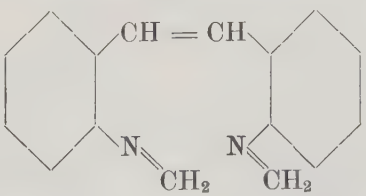
Aus letzterem Lösungsmittel wurde zur Analyse umkrystallisiert. Ein hartkörniges Krystallmehl, das bei 280° noch nicht geschmolzen war; am Platinblech schmilzt es und verkohlt schliesslich.

0,1753 g Substanz gaben 0,4614 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
C	72,18 %	71,98 %
H	5,26	5,40

Durch Einführung von Alkylresten an Stelle der beiden Imidwasserstoffatome und Abspaltung der Säurereste durch Verseifung wurde gehofft, symmetrisches Dialkyl-Ortho-Diamidostilben zu erhalten. Doch reagiert weder Bromäthyl, noch Jodäthyl mit dem Körper. Beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel trat keine Reaktion ein, auch nicht beim Erhitzen im Rohr bis zu 100°. Es wurde ferner nach dem Verfahren von Hepp[1]) ein alkyliertes Säureamid herzustellen versucht, jedoch vergebens. Mit Na-Methylat tritt Zersetzung ein in Diamidostilben und ameisensaurem Natron. In Xylol suspendiert, mit Na im Wasserstoffstrome anhaltend erhitzt, blieb die Substanz vollständig unverändert.

Diformal-O-Diamidostilben.



1,0 g O-Diamidostilben wird in 20 ccm Aceton gelöst und bei schwachem Erwärmen allmählich 5—10 ccm Formol zugegeben. Schliesslich wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, wobei noch

1) Berichte 10, 328.

weitere geringe Mengen des gelben, amorphen Körpers zur Ausscheidung kamen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Aceton durch Wasserdampf abgetrieben, das entstandene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Es liegt eine in Aceton lösliche und eine in Aceton unlösliche Schiff'sche Base vor. Der in Aceton lösliche Körper schmilzt bei 172°, ist unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Der in Aceton unlösliche Körper, der grössere Anteil des Reaktionsproduktes, zeigt den Schp. 189—190°, in Alkohol, Aether, Benzol unlöslich, löslich in Nitrobenzol, Phenol und Amylalkohol. Es sind gelbe amorphe, nicht charakterisierte und schwer zu reinigende Körper.

Zur Analyse wurde in Epichlorhydrin gelöst und durch Alkohol gefällt.

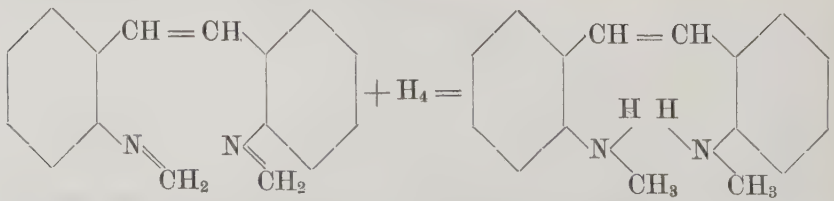
An. I in Aceton unlöslicher Körper:
0,1424 g Substanz gaben 0,4114 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

An. II in Aceton löslicher Körper:
0,1151 g Substanz gaben 0,3379 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.
0,1973 g „ „ 20,2 ccm N bei 9,5° und 703 mm Druck.

An. III im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:
0,1357 g Substanz gaben 0,3738 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	82,05 %	78,79 %	80,10 %	79,15 %
H	5,98	6,24	6,42	6,49
N	11,96	—	11,40	—

Durch Reduktion unter Sprengung der Doppelbindung $-N=C\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ hätte man zu einer sekundären Base, dem symmetrischen Dimethyl-O-Diamidostilben kommen müssen.

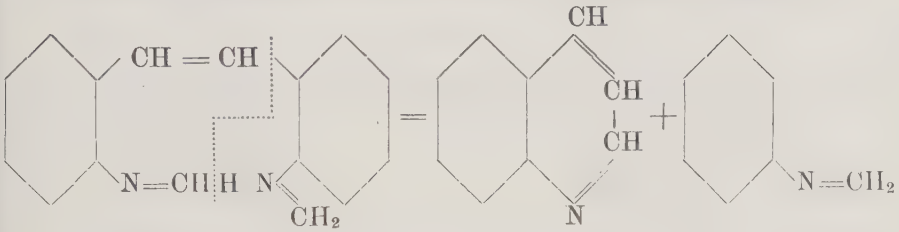


Dies gelang jedoch nicht. Schwache, neutrale Reduktionsmittel, wie Zinkstaub, sind ohne Einwirkung. Durch alkalische Reduktionsmittel, schon durch ganz verdünnte Kalilauge mit Zinkstaub, tritt Zersetzung in Diamidostilben ein. Das Gleiche geschieht mit Na und

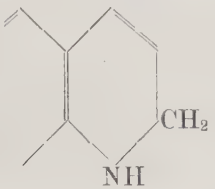
absolutem Alkohol und auch mit Natrium-Amalgam. Mit Na und Amylalkohol wird Ortho-Diamidodibenzyl gebildet. In saurer Lösung ist nicht zu arbeiten, da mit Mineralsäuren sowohl, wie mit Essigsäure ein roter, amorpher, nicht zu charakterisierender Körper entsteht, der in Säuren unlöslich ist und Reduktionswirkungen widersteht.

Dihydrochinolin aus Diformal-O-Diamidostilben.

Die trockene Destillation der Schiff'schen Base von O-Diamidostilben mit Formaldehyd wurde ausgeführt in der Erwartung, durch Abspaltung von Anhydroformaldehydanilin Chinolin zu erhalten.



Thatsächlich aber wurde Dihydrochinolin erhalten.



Verfahren: 1,0 g der Schiff'schen Base wird in einem Fraktionierkölbchen im Vakuum im Metallbade der trockenen Destillation unterworfen. Bei circa 250—300 ° destilliert ein gelbes, zähflüssiges Oel über. Der Rückstand war kohlartig geworden. Das Oel erstarrt rasch zu einer amorphen Masse, welche sich pulvern lässt und in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Eine Krystallisation wurde nicht erreicht. Beim Erhitzen mit Silberoxyd konnte Geruch nach Chinolin konstatiert werden. Diese Eigenschaften sind übereinstimmend mit dem von Königs gefundenen Dihydrochinolin durch Reduktion von Chinolin. Der Schmelzpunkt ist verschieden, unpräzis bei 270—275 °[1]), was nicht auffällig sein kann, da auch Königs einen polymeren Körper erhalten hat und hier wahrscheinlich ein hochmolekulares Pro-

1) Dihydrochinolin Königs schmilzt bei 161—162 °.

dukt vorliegt. In verdünnter Säure ist der Körper leicht löslich. Der Charakter einer sekundären Base wurde festgestellt durch Darstellung des Nitrosamins, welches deutlich die Liebermann'sche Reaktion zeigt. Zur Analyse wurde die Base in Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt. Das Nitrosamin wurde durch Aufnehmen in Aether und Verdunsten desselben für die Analyse vorbereitet, da eine Krystallisation nicht zu erzielen war.

Analyse der Base:

0,0514 g Substanz gaben 4,8 ccm Stickstoff bei 8° und 727 mm Druck.

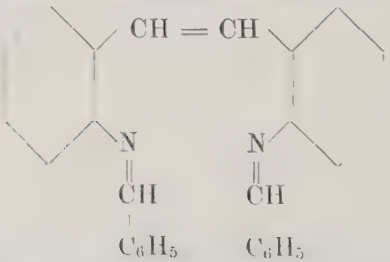
Berechnet für $C_9H_8N_1$:	Gefunden:
N 10,69 %	10,79 %

Analyse des Nitrosamins:

0,1505 g Substanz gaben 0,3753 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7N_2O$:	Gefunden:
C 67,50 %	67,98 %
H 5,00	4,99

Dibenzyliden-O-Diamidostilben.

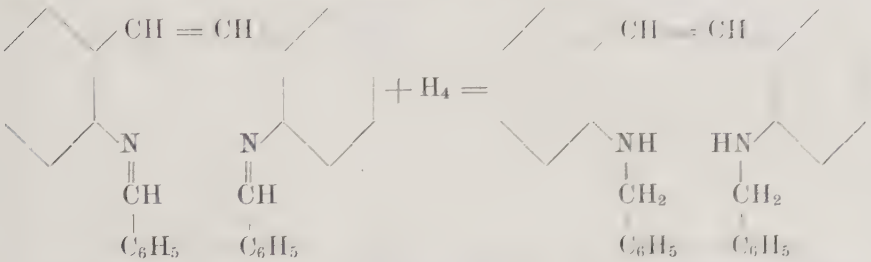


O-Diamidostilben 2,0 g werden in 10 ccm Aceton gelöst und mit 5,0 g Benzaldehyd (frisch destilliert) auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung des neu gebildeten Körpers in gelben Krystallnadeln statt mit fast quantitativer Ausbeute. Der Körper ist sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Aether und Alkohol, vollständig unlöslich in Wasser. In Essigsäure löst er sich beim schwachen Erwärmen unverändert und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Durch stärkeres Erhitzen erfolgt Zersetzung in O-Diamidostilben und Benzaldehyd. Ebenso wirkt verdünntes Alkali beim Kochen. Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in feinen, fast centimeterlangen Nadeln aus. Schp. 189°.

An. 0,1199 g Substanz gaben 0,3819 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
0,1707 g „ „ 11,40 ccm N bei 11° und 703 mm Druck.

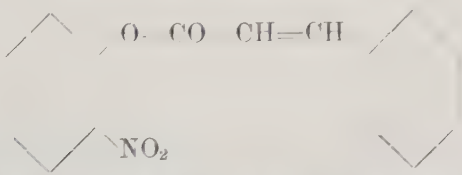
Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C 87,05 %	86,91 %
H 5,70	6,00
N 7,25	7,35

Eine Sprengung der Doppelbindung —N=C— hätte zu symmetrischen Dibenzyl-O-Diamidostilben führen müssen.



Diese Reaktion konnte hier ebensowenig wie mit der Formaldehydverbindung ausgeführt werden. Das Verhalten des Körpers ist ein mit der Schiff'schen Base aus Formaldehyd ganz analoges gegen Reduktionsmittel und Säuren. Durch alkalische Reduktionsmittel erfolgt Zersetzung in O-Diamidostilben und Benzaldehyd, neutrale sind ohne Einwirkung. Durch Mineralsäuren entsteht ein roter, nicht zu charakterisierender, amorpher Körper.

O-Nitrophenolzimmtsäureäther.



Zimmtsäurechlorid 6,6 g werden mit O-Nitrophenolnatrium 8,0 g mehrere Stunden im Oelbade bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Aether behandelt, die ätherische Lösung vom entstandenen Chlornatrium abfiltriert und mehrmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, wodurch die unveränderten Ausgangsmaterialien entfernt werden. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine braune, amorphe, anfangs zähflüssige, später erstarrende Masse. Aus Amylalkohol werden farblose, schuppenförmige Krystalle, aus verdünntem Aethylalkohol

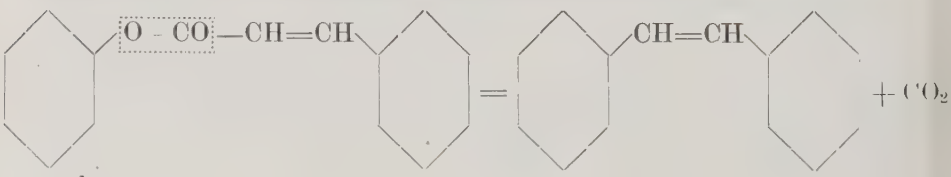
warzenförmige Gebilde erhalten. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Nitrobenzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Nach obigem Verfahren, wobei mit einem Ueberschuss von O-Nitrophenolnatrium gearbeitet worden war, wurde eine Ausbeute von 40 Proc. der Theorie, auf Zimmtsäurechlorid berechnet, erhalten. Bei Anwendung von O-Nitrophenol, womit die ersten Versuche gemacht wurden, waren die Resultate viel schlechter.

Zur Analyse wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schp. 82°.

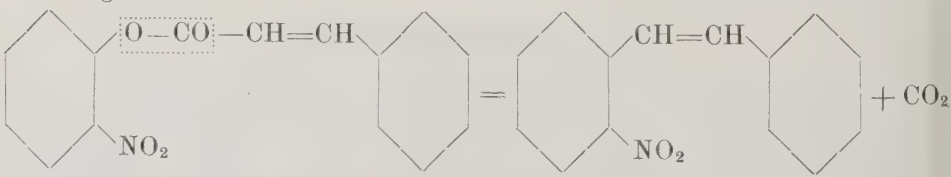
An. I 0,1723 g Substanz gaben 0,4228 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.
An. II 0,2700 g „ „ 12,6 ccm Stickstoff bei 10° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_1O_4$:	Gefunden:
C 66,91 %	66,91 %
H 4,09	4,29
N 5,21	5,28

Die Darstellung dieses Körpers wurde veranlasst in der Hoffnung, durch CO_2-Abspaltung Mono-Nitrostilben zu erhalten, da die analoge Reaktion bei Phenolzimmtsäureäther gelungen war.[1])



analog:

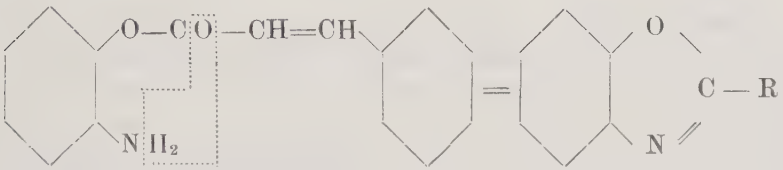


Indessen ist der Körper von so labiler Natur, dass durch Erhitzen, auch im Vakuum, sowie beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien Zersetzung in die Komponenten eintritt. Aus denselben Gründen ist es auch nicht gelungen, durch Reduktion einen Amidoäther zu erhalten. So wurde schon in der Kälte durch Zinnchlorür-Eisessiglösung eine vollständige Zersetzung in Zimmtsäure und O-Nitrophenol konstatiert, ebenso durch Erhitzen mit Eisenvitriol und Natronlauge, einem neutralen Reduktionsmittel, desgleichen mit Na_2S. Aluminium-Amalgam

1) Berichte 18, 1945.

war ohne Einwirkung. Mit Zinkstaub und ganz verdünntem Alkali anhaltend gekocht, blieb der Aether teilweise unverändert, teilweise war Zersetzung eingetreten. (Zimmtsäure wurde konstatiert.)

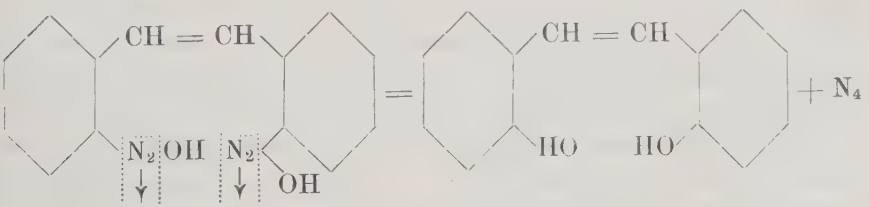
Es wäre auch wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, aus dem Amidoäther O-Monoamidostilben zu erhalten, sondern vermutlich hätte sich ein Oxazol gebildet.



III. Abschnitt.

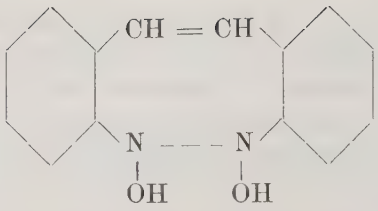
Eine neue Reaktion des O-Diamidostilben.

Wird O-Diamidostilben in mineralsaurer Lösung in üblicher Weise diazotiert und diese Lösung gekocht, so entweicht nicht sämtlicher Stickstoff, sondern nur die Hälfte der berechneten Menge, also 2 Atome. Man kommt dadurch zu einem N-haltigen Körper, während man O-Dioxystilben erwarten sollte.



Der entstehende, stickstoffhaltige Körper war nicht im krystallisierten Zustande zu erhalten und die verschiedentlich versuchten Methoden zur Reinigung und Reindarstellung führten nicht zu einem vollständig analysenreinen Körper.

Auf Grund nachfolgender Untersuchungen und Ergebnisse dürfte dem Körper mit Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution zuzuschreiben sein.



(8-Ring).

Körper zu An. I war mit Benzol und Aether ausgekocht, in Alkali gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt worden.

Körper zu An. II war in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt worden.

Körper zu An. III aus O-Isotetrazostilben in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt.

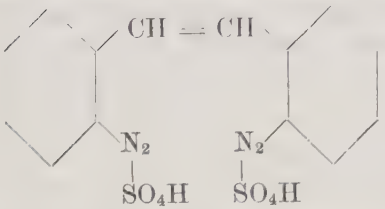
An. I 0,1775 g Substanz gaben 0,4742 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
0,2153 g „ „ 23,2 ccm N bei 13° u. 712 mm Druck.
An. II 0,0663 g „ „ 0,1664 g CO_2 und 0,0326 g H_2O.
An. III 0,1182 g „ „ 0,3154 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.
0,0568 g „ „ 6,0 ccm N bei 13° u. 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	70,00 %	72,85 %	68,63 %	72,75 %
H	5,00	4,87	5,43	5,49
N	11,64	11,91	—	11,83

Der Körper ist von gelbbrauner Farbe und amorph, aus der Isotetrazoverbindung hergestellt etwas lichter. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 230° (unscharf). In Wasser fast unlöslich, ebenso in Aether, Ligroin, Benzol und den üblichen, organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkohol und Phenol, ebenso in verdünntem Alkali mit grünlicher Farbe. Aus letzterem Lösungsmittel wird er durch verdünnte Säure wieder gefällt, auch durch CO_2. In diesem Verhalten kommt der durch die beiden OH-Gruppen bedingte sauere Charakter zum Ausdruck. Mit Diazobenzolsulfosäure scheint eine Kuppelung einzutreten. In alkoholisch, alkalischer Lösung wird Permanganat sofort entfärbt.

Um mit Sicherheit zu konstatieren, dass die Diazotierung des O-Diamidostilben in normaler Weise vor sich geht, also eine Tetrazoverbindung entsteht, und die Unregelmässigkeit in der Reaktion erst bei der Zersetzung dieses Produktes eintritt, wurde ein festes Tetrazosalz hergestellt, das

O-Tetrazostilbensulfat.



3,0 g O-Diamidostilben in 350 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden mit 5,0 g Amylnitrit und 6,0 g reiner conc. Schwefelsäure 8 Tage unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur (15—20°) stehen gelassen. Bei Tage wird der Kolben ständig mit der Turbine in rotierender Bewegung gehalten. Es war auch dann noch Ortho-Diamidostilben nachweisbar. (Dies wurde in der Weise gemacht, dass durch Kochen mit verdünnter Säure die Tetrazoverbindung zersetzt und im Filtrat auf O-Diamidostilben durch Diazotierung und Kuppelung geprüft wurde.) Das abgeschiedene sauere Sulfat des O-Tetrazostilbens wurde abfiltriert und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Es ist ein gelber, mikrokrystallinischer Körper, in Alkohol schwer, in Aether leichter löslich. Der N-Gehalt wurde etwas zu niedrig gefunden. Möglich, dass kein vollständig reines Produkt vorlag, möglich auch, dass beim Durchleiten von CO_2 zur Verdrängung der Luft bereits kleine Mengen von N entwichen sind.

0,0935 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 19° und 716 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4 . 2(H . SO_4)$:	Gefunden:
N 13,08 %	12,03 %

Die Zersetzung der Substanz zur Bestimmung des entweichenden Stickstoff wurde in einem kleinen Fraktionierkolben vorgenommen. Während des Durchleitens der CO_2 zur Verdrängung der Luft wurde gut mit Eis gekühlt, dann wurde gelinde erwärmt und schliesslich gekocht. Das Gaszuleitungsrohr darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen.

0,0828 g Substanz gaben 5,0 ccm Stickstoff bei 20° und 716 mm Druck.

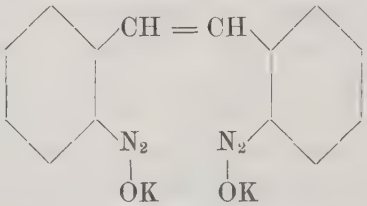
Berechnet für 2 Atome Stickstoff:	Gefunden:
6,54 %	6,37 %

Diese Resultate lassen wohl keinen Zweifel zu, dass thatsächlich nur 2 Atome Stickstoff entweichen.

O-Tetrazostilbensulfat mit absolutem Alkohol gekocht, liefert Stilben (Schp. 123°), die Zersetzung erfolgt also unter diesen Bedingungen in normaler Weise.

Das auf diese Weise hergestellte O-Tetrazostilbensulfat ist amorph, nicht frei von unverändertem O-Diamidostilben und wegen seiner Zersetzlichkeit zur Reinigung nicht geeignet. Von einem reinen Tetrazosalze aber konnte man erwarten, zu einem einheitlichen Zersetzungsprodukte zu gelangen. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung des O-Isotetrazostilbens unternommen, eines krystallisierenden Körpers, der nachfolgend beschrieben ist.

O-Isotetrazostilben-Kalium.



4,0 g O-Diamidostilben werden in 80 ccm Wasser und 4,0 g 38proc. Salzsäure heiss zur Lösung gebracht und diese Lösung auf 80,0 g zerstossenes Eis unter gutem Umrühren gegossen. Dabei scheidet sich salzsaures O-Diamidostilben in feinverteilter Form ab. Dann werden unter Umrühren 6,0 g 38proc. Salzsäure (mit gleichen Teilen Wasser verdünnt) zugefügt und bei guter Kühlung mit 2,72 g $NaNO_2$, in 10 ccm Wasser gelöst, diazotiert. Rührt man öfters um, so erhält man nach kurzer Zeit eine klare, möglichst concentrierte Lösung von salzsaurem Tetrazostilben. Inzwischen bereitet man in einer grossen, circa 2 Liter fassenden Silberschale eine 75proc. Kalilauge durch Lösung von 240,0 g Aetzkali in 80,0 g Wasser in der Wärme. Unter beständigem Umrühren kühlt man diese Kalilauge auf 0° ab. Man erhält auf diese Weise eine gleichmässige, krümmliche Masse. In diese wird unter Umrühren die bereit gehaltene, gut gekühlte Tetrazolösung eingetragen und dann rasch, innerhalb 3—4 Minuten, auf 130° erhitzt. Man steigert schliesslich die Temperatur bis 140° und überzeugt sich, ob mit alkalischer β-Naphtollösung eine Kuppelung nicht mehr stattfindet. Ist dies der Fall, so erhitzt man noch kurze Zeit. Neben braunen, verharzten Massen sind feine, gelbe Krystallnadeln gebildet. Man bringt diese Krystalle durch Zusatz von heissem Wasser (circa 500 ccm) zur Lösung und filtriert durch ein Tuch. Nach kurzer Zeit schon beginnt die Ausscheidung des Isotetrazostilbenkalium in feinen, gelben Nadeln. Zur vollständigen Abscheidung lässt man in der Kälte über Nacht stehen, filtriert dann ab und trocknet auf Thon im Vakuum

über Schwefelsäure. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen noch kleine Mengen gewinnen. Die Ausbeute betrug 1,0 g.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Er lässt sich aus Alkohol durch Zusatz von Aether umkrystallisieren und man erhält so fast farblose Krysallschuppen. In Wasser gelöst, zeigt dieser Körper mit β-Naphtol oder R-Salz nicht die geringste Spur einer Kuppelung, sofort aber auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure oder Essigsäure. Die Umlagerung geht auch schon durch CO_2 von statten, weshalb der Körper sich beim Liegen an der Luft rasch zersetzt. Aus gleichem Grunde liefert die N-Bestimmung zu niedere Werte. Zur Analyse wurde eine aus Alkohol und Aether umkrystallisierte Substanz verwendet.

0,1396 g Substanz gaben 19,4 ccm Stickstoff bei 13° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_2K_2$:	Gefunden:
N 16,27 %	15,61 %

Auch die Ka-Bestimmung liefert keine präzisen Werte. Verwendet man die aus Alkohol und Aether umkrystallisierte Substanz, so findet man 2—3 Proc. Ka zu wenig. Versucht man die aus der Kalilauge auskrystallisierte Substanz durch Waschen mit Methylalkohol zu reinigen, was mit Substanzverlust verbunden ist, so haften noch geringe Mengen Aetzkali an und man findet zu viel Kali ($1^1/_2$ Proc.). Substanz zu An. I und II ist aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisiert, zu An. III aus der Lauge abfiltriert und mit Methylalkohol gewaschen.

An. I 0,1327 g Substanz gaben 0,0607 g K_2SO_4, entsprechend 0,0272 g Ka.

An. II 0,1450 g „ „ 0,0632 g K_2SO_4, entsprechend 0,0283 g Ka.

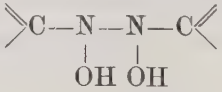
An. III 0,1106 g „ „ 0,1106 g K_2SO_4, entsprechend 0,0495 g Ka.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{14}H_{10}N_4O_2K_2$:	I.	II.	III.
22,67 %	20,49 %	19,6 %	24,01 %

Eine Isotetrazoverbindung lässt sich nicht erhalten bei Anwendung einer verdünnteren Kali- oder Natronlauge, z. B. 20proc., auch nicht, wenn die wässerige Tetrazolösung direkt in die heisse 75proc. Kalilauge eingetragen wird. In beiden Fällen tritt Zersetzung und Verschmierung ein.

Durch Lösen der Isotetrazoverbinzung in viel Wasser in der Kälte und Zufügen von verdünnter Schwefelsäure erhält man eine klare Tetrazolösung, welche stark kuppelt. Kocht man diese Lösung, so erhält man den gleichen N-haltigen Körper, der bei der Zersetzung der wässerigen Tetrazolösung sich bildet. Der durch Umlagerung und Zersetzung entstehende Körper ist aber leider ebenfalls kein reines, einheitliches Produkt, wie sich aus der Analyse (S. 38) ergibt.

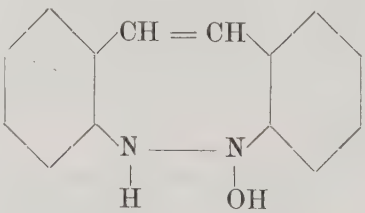
Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen für die Konstitution dieses Körpers wurden Reduktionsversuche angestellt. Ist die für das Zersetzungsprodukt von O-Tetrazostilben aufgestellte Konstitutionsformel richtig und enthält dasselbe die Atomgruppierung



so musste man als

Reduktionsprodukt eine sekundäre Base

erhalten. Dies traf in der That zu. Doch wurde, wie Analyse und Verhalten des Körpers mit Sicherheit ergibt, keine O-freie Base erhalten und demnach nur eine OH-Gruppe reduziert.



Reduktionsversuche im Kleinen mit Zinn und Salzsäure zeigten durch Nachweis mittels der Liebermann'schen Reaktion, dass eine ätherlösliche, sekundäre Base erhalten wird. Es bedurfte vieler Versuche, bis endlich die für diesen Zweck geeignete Reduktionsmethode ausfindig gemacht werden konnte. Nach mehrfachen Versuchen mit Zinn und Salzsäure in alkoholisch-wässeriger Lösung wurde erkannt, dass nur durch anhaltendes Kochen mit der entstandenen Zinnchlorürlösung eine Ausbeute zu erzielen ist. Die Wirkung beruht also weniger auf dem Wasserstoff im status nascendi aus Zinn und Salzsäure, als vielmehr auf der reduzierenden Wirkung des gebildeten Zinnchlorürs. Für weitere Versuche wurde, da Eisessig ein gutes Lösungsmittel für das Ausgangsmaterial bildet, mit Zinnchlorür-Eisessig-Salzsäurelösung

(Dimroth[1])) gearbeitet, welche auch hier gute Dienste leistet. Es erwies sich schliesslich folgendes Verfahren als das geeignetste:

10,0 g des durch Zersetzen des Tetrazostilben sich bildenden Körpers werden mit 250 ccm der Zinnchlorürlösung (enthaltend 120,0 g Zinnchlorür) am Rückflusskühler 70 Stunden gekocht. Aeusserlich nimmt man keine Veränderung wahr, die Lösung ist, wie von Anfang an, braun. Sie wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft zur Verjagung von Essigsäure und Salzsäure, und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird unter Umrühren in 4 Liter Wasser, enthaltend 200 g 38proc. Salzsäure, eingegossen, wobei der Körper fein verteilt zur Ausscheidung kommt. Nach 2—3stündigem Kochen am Rückflusskühler ist fast alles in Lösung gegangen. Von der geringen Menge des gebildeten Harzes wird abfiltriert und in die klare, farblose Lösung in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet zur Fällung des Zinns. Vom Schwefelzinn wird abfiltriert und dann eingedampft bis zum Anschiessen von Krystallen. Man lässt über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tage die weisse, lockere Krystallmasse ab. Sie betrug im Durchschnitt 30 bis 40 Proc. vom Angewandten. Es liegt das Chlorhydrat der Base vor, aber in noch nicht ganz reiner Form. Man kommt zur vollständig analysenreinen Base durch Umkrystallisieren des Chlorhydrats aus viel Wasser (circa 1 : 1000), wobei dasselbe in Base und freier Salzsäure dissociiert.

An. I 0,1510 g Substanz gaben 0,4137 g CO_3 und 0,0758 g H_2O.
0,1563 g „ „ 17,40 ccm Stickstoff bei 12° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C 75,00 %	74,70 %	74,85 %
H 5,36	5,56	5,56
N 12,50	12,47	12,59

Molekulargewichtsbestimmung.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung.
Lösungsmittel: Eisessig 24,1700 g.

I. Substanz 0,2699 g Depression 0,19°
II. Substanz 0,3923 g „ 0,29°

1) Inaugural-Dissertation 1893.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
224	226	216

Merkwürdig ist, dass nur eine von den beiden OH-Gruppen reduziert wird, trotzdem doch mit einem grossen Ueberschuss von Zinnchlorür anhaltend gekocht wurde. Für die Anwesenheit eines saueren Hydroxyls spricht die Löslichkeit des Körpers in verdünnter Natronlauge und Fällung durch Säuren. Dass die OH-Gruppe nirgends anders als am N sitzt, dafür sind folgende Gründe anzuführen:

1. Müsste in diesem Falle, da eine Hydrazoverbindung vorläge, eine Reduktionsfähigkeit des Körpers zu Tage treten. Weder Fehling'sche Lösung, noch ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird verändert. Auch müsste es unschwer gelingen, durch Oxydation einen Azokörper zu erhalten. Weder bei anhaltendem Durchleiten von Luft durch eine alkoholische Lösung des Körpers, noch durch Eisenchlorid oder Bleisuperoxyd wurde eine Veränderung bewirkt;
2. Gibt der Körper eine Mononitrosoverbindung;
3. keine Tri-, sondern eine Dibenzoylverbindung, die unlöslich in Alkali ist, was die Existenz einer OH-Gruppe ausschliesst.

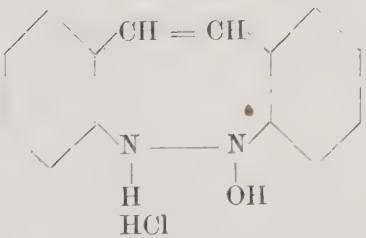
Die Dissociation des Chlorhydrats beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol kennzeichnet den Körper als schwache Base. Mit Diazobenzolsulfosäure scheint eine Kuppelung einzutreten. In alkoholisch-alkalischer Lösung wird Permanganat sofort entfärbt.

Der Körper krystallisiert aus Wasser in farblosen, krustigen Krystallmassen, ist in Alkohol und Aether spielend löslich, schwer löslich in Benzol, Essigäther und Ligroin, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Amylalkohol; in Toluol und Xylol in der Hitze löslich, beim Erkalten in harten Körnern auskrystallisierend. Am besten krystallisiert der Körper aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in farblosen, warzenförmigen Aggregaten. In verdünnter Säure unlöslich, in conc. Salzsäure (20 Proc.) beim Erhitzen löslich und auskrystallisierend. Im Vakuum sublimiert er unverändert. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüssig. Schp. 184—185°.

Durch Reduktion wurde eine Sprengung des 8-Ringes zwischen den beiden N-Atomen versucht. Man konnte erwarten, dadurch zu dem später beschriebenen O-Diamidodibenzyl (S. 48) zu gelangen. Ein derartiger Versuch wurde mit einem grossen Ueberschuss von

Na (2,5 g Na : 0,5 g Substanz) in siedender, amylalkoholischer Lösung ausgeführt. Der Amylalkohol wurde mit verdünnter, überschüssiger Säure mehrmals ausgeschüttelt, aus der saueren Lösung durch Fällen mit Soda und Extrahieren mit Aether ein basischer Körper erhalten. Der Schmelzpunkt war roh bei 50° (O-Diamidodibenzyl schmilzt 68°). Durch die Diazoreaktion und Kuppelung mit β-Naphtol wurde eine primäre Base konstatiert, ebenso geringe Mengen einer sekundären Base durch die Liebermann'sche Reaktion. Wegen Mangel an Material und sehr geringer Ausbeute durch Verschmierung konnte dieser Versuch leider nicht zum Abschluss gebracht werden.

Monochlorhydrat.

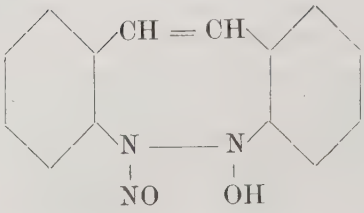


Löst man die reine Base in Aether und leitet unter Kühlung trockenes Salzsäuregas ein, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt, zuerst mit etwas salzsäurehaltigem Aether, dann mit reinem Aether nachgewaschen. Ueber Natronkalk und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, zeigt das Chlorhydrat den Schp. 222°. In feinen, farblosen Krystallnadeln kann dasselbe erhalten werden durch Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen mit Aether. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünntem Alkohol dissociiert das Chlorhydrat in Base und freier Salzsäure. Zur Analyse wurde das aus ätherischer Lösung durch gasförmige Salzsäure erhaltene Präparat direkt verwendet, nachdem über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet worden war. Die Halogenbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,1054 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 13° und 714 mm Druck.
0,1460 g „ „ 0,0790 g AgCl, entsprechend 0,0196 g Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O.HCl$:	Gefunden:
N 10,75 %	10,53 %
Cl 13,62	13,42

Nitrosamin.



Wegen der Unlöslichkeit der Base in verdünnter Salzsäure konnte nicht in üblicher Weise nitrosiert werden. Ein Nitrosamin wird nach folgender Methode erhalten: 1,0 g der reinen Base und 0,8 g Natriumnitrit werden in 20 ccm einer Normalkalilauge (ungefähr 56,0 g KOH im Liter enthaltend) gelöst und mit ebensoviel Wasser verdünnt. Diese Lösung sowohl als 20 ccm einer 2mal Normalsalzsäure, welche mit 40,0 g Wasser verdünnt ist, werden auf 0° abgekühlt. In die Salzsäure ist es vorteilhaft, noch einige Stückchen Eis zu werfen, ausserdem wurde das Gefäss in Eis gestellt. Unter gutem Rühren (mit der Turbine) trägt man in die Salzsäure die alkalische Lösung der Base, welche auch das Nitrat enthält, langsam und vorsichtig ein. Es fällt sofort ein gelber, amorpher Körper aus. Nach kurzem Stehen in der Kälte wird derselbe abgesaugt und gut mit Eiswasser gewaschen, dann auf Thon gebracht und im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet.

Das Nitrosamin zeigt deutlich die Liebermann'sche Reaktion. Es ist leicht löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien, wahrscheinlich bedingt durch die Gegenwart des sauren Hydroxyls. Spielend löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Beim Kochen mit Benzol, das wahrscheinlich nicht ganz wasserfrei war, wurde durch Jodkalium-Stärkepapier salpetrige Säure nachgewiesen. (Leichte Zersetzlichkeit des Nitrosamins.) Energische Zersetzung findet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren statt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt der Körper und verpufft dann schwach. Krystallisiert wird er erhalten durch Lösen in möglichst wenig Aether und Zufügen kleiner Portionen von Ligroin in grossen Zwischenpausen (innerhalb 2 Tagen beendet). Fügt man das Ligroin zu rasch zu, so fällt der Körper amorph aus, während man so warzenförmige Krystallgebilde erhält.

Zur Analyse wurden diese Krystalle nochmals gereinigt durch Aufnahmen in Aether und Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur, so dass wenig ätherische Mutterlauge blieb, die abge-

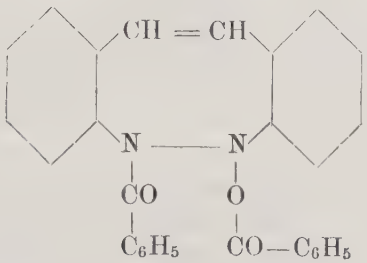
gossen wurde. Im Vakuum getrocknet, schmilzt der Körper unprächis bei 115° unter Zersetzung.

0,0959 g Substanz gaben 14,20 ccm N bei 9° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
N 16,60 %	16,71 %

Für eine Bisnitrosoverbindung würden sich 19,85 % N berechnen. Bei dem grossen Ueberschuss von Nitrit (mehr als das Doppelte der Theorie) hätte sich bei anderer Stellung des Hydroxyls und der Atomgruppirung —NH—NH— eine Bisnitrosoverbindung wohl bilden müssen.

Dibenzoylverbindung.



Die Benzoylierung wurde nach Schotten-Baumann ausgeführt. Es wurde etwas mehr Benzoylchlorid zur Anwendung gebracht, als sich für 3 substituierbare H-Atome berechnen.

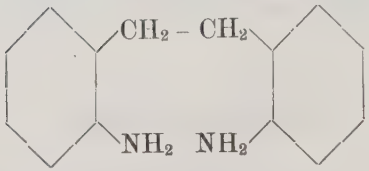
0,6 g reine Base werden in 6—8 ccm Natronlauge (enthaltend 0,4 g NaOH) gelöst. Diese Lösung wird gut gekühlt und unter Umschütteln 1,2 g Benzoylchlorid (Kahlbaum) tropfenweise nach und nach zugegeben. Es findet sofort Ausscheidung eines braunen, amorphen Körpers statt. Man schüttelt häufig um und lässt über Nacht stehen. Am nächsten Tage giesst man die Kalilauge ab und gibt destilliertes Wasser zu, welches man wiederholt erneuert. Auf diese Weise wird die anfangs teigartige Masse schliesslich fest und körnig. Ist dies erreicht, so nutscht man ab, trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisiert zweimal aus absolutem Alkohol um. Man erhält so den Körper analysenrein, in feinen, fast farblosen Nädelchen krystallisierend. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in verdünntem Alkali. Schmelzpunkt 121,5°.

0,1256 g Substanz gaben 0,3562 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.
0,1814 g „ „ 10,70 ccm N bei 11° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_3$:	Gefunden:
C 77,77 %	77,39 %
H 4,63	4,69
N 6,48	6,66

IV. Abschnitt.

O-Diamidodibenzyl.



O-Diamidostilben 8,0 g werden in 400 ccm Amylalkohol heiss gelöst und in die am Rückflusskühler kochende Lösung 20,20 g Natrium ziemlich rasch eingetragen. Unter stürmischer Reaktion geht das Natrium allmählich in Lösung und die anfangs gelbe Lösung des Ortho-Diamidostilbens ist fast farblos geworden. Nachdem alles Natrium verschwunden ist, lässt man etwas abkühlen und giesst dann die Reaktionsmasse in Eiswasser, welches ca. 100,0 g 38proc. Salzsäure enthält. Das Ganze wird in einen Scheidetrichter gebracht und gut durchgeschüttelt, um dem Amylalkohol die Base zu entziehen. Das Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure wird 2—3mal wiederholt. Die vereinigten, salzsauren Lösungen schüttelt man wiederholt mit Aether, um den Amylalkohol grösstenteils zu entfernen, und macht dann mit Soda alkalisch. Die ausfallende Base wird mit Aether aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand am Wasserbade anhaltend erhitzt, um die letzten noch anhaftenden Reste von Amylalkohol zu verjagen. Der Rückstand, eine hellbraune, amorphe Masse wird aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser war der Körper analysenrein. Schp. 68°. Die Ausbeute betrug 80—85 Proc. der Theorie vom angewandten O-Diamidostilben.

0,1440 g Substanz gaben 0,4172 g CO_2 und 0,0980 g H_2O.
0,1792 g „ „ 21,3 ccm N bei 14° und 720 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C 79,24 %	79,09 %
H 7,55	7,56
N 13,21	13,23

O-Diamidodibenzyl ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ist eine starke Base, die mit Säuren wohl charakterisierte Salze bildet. Die Lösung des Chlorhydrats in Wasser reagirt sauer gegen Lakmuspapier. Tropäolinpapier wird nicht verändert.

Das Sulfat ist durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Als primäre Base ist der Körper diazotirbar. Die durch Kuppelung mit B-Napthol und R-Salz entstehenden Azokörper sind intensiv-rot gefärbt. Im Vakuum sublimiert die Base unverändert.

Chlorhydrat:

Löst man die Base in warmer, verdünnter Salzsäure und fügt dann etwas conc. Salzsäure zu, so krystallisiert nach kurzer Zeit das Bi-Chlorhydrat des O-Diamidodibenzyls in farblosen Nadeln aus. Dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser (analog dem salzs. O-Diamidostilben), welches beim Erhitzen im Toluolbad entweicht. Beide Salze, das wasserhaltige, wie das entwässerte, waren bei 280° noch nicht geschmolzen.

7,6745 g Substanz gaben 0,0402 g H_2O ab.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl + 2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O 11,21 %	11,22 %.

Eine nach Carius ausgeführte Halogenbestimmung lieferte richtige Werte:

0,2194 g Substanz gaben 0,2221 Ag Cl entsprechend 0,0564 g HCl.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2 . 2HCl$:	Gefunden:
HCl 25,61 %	25,71 %

Pikrat:

Zusammengesetzt aus 1 Mol. O-Diamidodibenzyl + 2 Mol. Pikrinsäure.

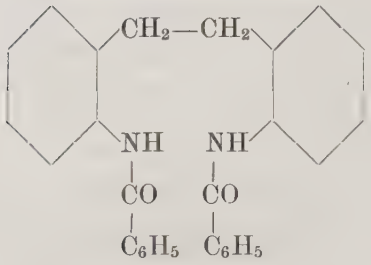
Eine heisse, wässerige Lösung des Chlorhydrats von O-Diamidodibenzyl wird mit etwas mehr als berechneter Menge (2 Mol.) einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung (1 : 80) versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in gelben Nadeln aus. Zur Reinigung wird nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Schp. unpräcis unter Zersetzung zwischen 225 und 230°.

0,1587 g Substanz gaben 24,0 ccm N bei 13° und 717 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N_5O_7$:	Gefunden:
N 16,72 %	16,79 %

Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Aether.

Dibenzoylverbindung.

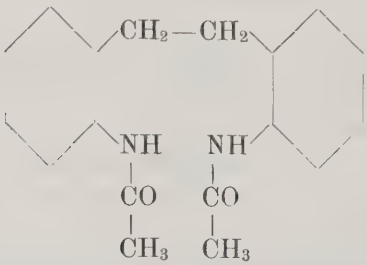


O-Diamidodibenzyl (0,5 g) werden in absolutem Aether gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid (Kahlbaum) (0,7 g) zugegeben. Die neue Verbindung fällt sofort als weisser, amorpher Körper aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ist derselbe analysenrein. Feine, farblose Nädelchen vom Schp. 255°. In Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich, in Benzol und Aether sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Chloroform.

0,1928 g Substanz gaben 11,70 ccm N bei 12° und 716 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:
N 6,66 %	6,77 %

Diacetylverbindung.

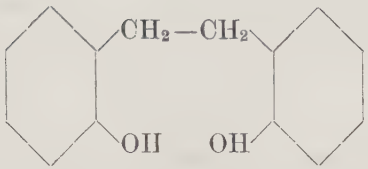


O-Diamidodibenzyl 1,0 g wird in Aether gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Acetylchlorid 1,0 g zugegeben. Der auffallende, weisse, amorphe Körper wird abfiltriert und mit Aether gewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1 : 1) ist derselbe analysenrein. Farblose Nadeln vom Schp. 249—250°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Wasser.

0,0919 g Substanz gaben 8,2 ccm N bei 16° und 703 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N 9,46 %	9,61 %

O-Dioxydibenzyl.



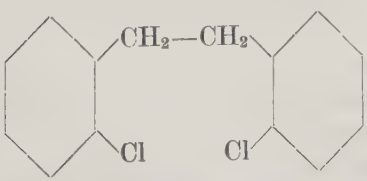
Wird O-Diamidobenzyl in üblicher Weise in salzsaurer Lösung diazotiert und gekocht, so scheiden sich braune, harzige Massen ab, neben geringen Mengen eines farblosen Oeles, welches mit Wasserdampf abgetrieben wird. Dasselbe wurde als O-Dichlordibenzyl identifiziert und ist nachträglich beschrieben. Aus dem harzigen Rückstand wird durch Auskochen mit Wasser ein beim Erkalten büschelförmiger, krystallisierender, farbloser, N-freier Körper erhalten, das O-Dioxydibenzyl. Die Zersetzung der salzsauren Tetrazolösung von O-Diamidodibenzyl geht also in der Hauptreaktion in normaler Weise vor sich, im Gegensatz zu O-Diamidostilben, welcher unter gleichen Umständen einen N-haltigen Körper liefert. (Siehe S. 37.)

O-Dioxydibenzyl ist ein in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser leicht löslicher Körper. In verdünntem Alkali löst er sich mit grünlicher Farbe und wird durch CO_2 und andere Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Im Vakuum sublimiert er unverändert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser ist der Körper analysenrein. Feine, farblose voluminöse Nädelchen vom Schp. 115°.

0,1346 g Substanz gaben 0,3880 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 78,51 %	78,60 %
H 6,55	6,55

Ortho-Dichlordibenzyl.



Diazotiert man O-Diamidodibenzyl in salzsaurer Lösung in üblicher Weise und zersetzt die entstandene Tetrazolösung durch Kochen, so

bilden sich, neben O-Dioxydibenzyl als Hauptprodukt, geringe Mengen dieses Körpers. Die Ausbeuten aus 6,0 g angewandtem O-Diamidodibenzyl waren jedoch nicht ausreichend zur sicheren Charakterisierung und Analyse dieses Körpers, und dies gab Veranlassung zu seiner Darstellung.

3,0 g O-Diamidodibenzyl werden in möglichst wenig heisser, verdünnter Salzsäure, bereitet aus 100 ccm Wasser und 7,5 g 38proc. Salzsäure, gelöst, und dann bei guter Kühlung 2,0 g Natriumnitrit, in 10 ccm Wasser gelöst, eingetragen. Die durch Ausscheidung von salzsaurem O-Diamidodibenzyl anfangs trübe Flüssigkeit wird nach kurzem Stehen in der Kälte klar, ein Zeichen, dass die Diazotierung vollständig geworden ist. Die Diazoflüssigkeit wird dann in 100 ccm einer circa 10proc. salzsaueren CuCl-Lösung von 30—40° unter Umschütteln eingetragen und schliesslich am Wasserbade erwärmt. Das neben viel Harz entstandene Oel wird mit Wasserdämpfen abgetrieben, der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein braunes, dickflüssiges Oel, welches nach längerem Stehen in der Kälte zur krümmligen Masse wird. Auf Thon verrieben, wird schliesslich ein nur wenig gelb gefärbtes Krystallmehl erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol (circa 90 Proc.) ist der Körper analysenrein.

Dünne, farblose, glänzende Blättchen vom Schp. 65°. Leicht löslich in Alkohol, spielend löslich in Aether, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser und, wie erwähnt, mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute betrug nur 20 Proc. der Theorie, könnte aber bei geeigneter Modifizierung des Verfahrens sicherlich gesteigert werden. In einer alkoholischen Lösung des Körpers trat mit Silbernitrat keine Reaktion ein, ein Beweis, dass das Halogen aromatisch gebunden ist.

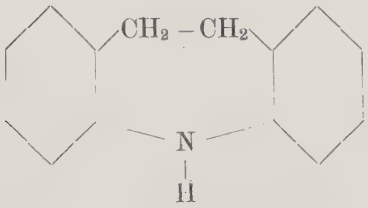
Die Halogenbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

An. 0,1664 g Substanz gaben 0,1868 g AgCl, entsprechend 0,0462 g Cl.

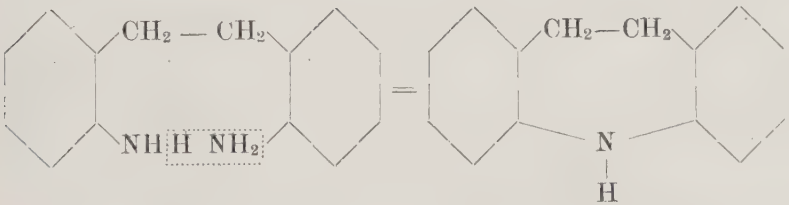
Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2$:	Gefunden:
Cl 28,28 %	27,88 %.

V. Abschnitt.

Ortho-Imidodibenzyl.



Dieser Körper wird erhalten durch Abspaltung von Ammoniak aus O-Diamidodibenzyl.



Erhitzt man O-Diamidodibenzyl mit wässeriger Salzsäure im Rohr, so erhält man unerquickliche Produkte neben unveränderter Substanz. Wird das Chlorhydrat von O-Diamidodibenzyl mit der Base im Vakuum erhitzt [die Methode, nach welcher Indol aus O-Diamidostilben sich bildet [1])], so sublimiert unveränderte Base und Chlorhydrat. Zum Ziele gelangt man durch anhaltendes Erhitzen bei hoher Temperatur eines Gemisches aus Base und Chlorhydrat. Folgendes Verfahren hat sich nach mehrfachen Versuchen am besten bewährt:

O-Diamidodibenzyl (3,0 g) wird mit gleichen Gewichtsteilen entwässerten Chlorhydrats (3,0 g) innig gemischt und während 26—30 Stunden einer Temperatur von 265 °—275 ° ausgesetzt. Das Pulver schmilzt allmählich und als Reaktionsprodukt erhält man eine zähe, dunkelbraune Masse, die erst nach längerer Zeit vollständig fest wird. Diese wird in warmem Alkohol gelöst (das gebildete Chlorammonium bleibt dabei grösstenteils zurück) und unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei der Körper neben etwas Harz fein verteilt zur Ausscheidung kommt. Dann wird mit Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein schwach gelb gefärbter, fester Körper übergeht, das O-Imidodibenzyl. Es war bei Verarbeitung dieser Quantität, um Alles überzutreiben, eine 6stündige Dampf-

1) Thiele und Dimroth Berichte 28, 1411.

destillation nötig. Rascher würde man vielleicht mit überhitzten Wasserdämpfen zum Ziele gelangen. Das Meiste der Substanz bleibt im Kühlrohr. Vom wässerigen Destillat wurde sie durch Filtration getrennt. Ein Ausäthern der grossen Flüssigkeitsmengen (einige Liter) lohnt sich nicht, da O-Imidodibenzyl in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Die noch nicht ganz reine Substanz wird in Aether gelöst und mehrmals mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt zur Befreiung von Spuren gebildeten Anilins und unverändertem O-Diamidodibenzyl, welches mit Wasserdampf etwas flüchtig zu sein scheint. Beim Verdunsten des Aethers blieb O-Imidodibenzyl als farblose Krystallmasse. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin war der Körper analysenrein. Schp. 110°.

0,1125 g Substanz gaben 0,3543 CO_2 und 0,0691 g H_2O.
0,1790 g „ „ 11,5 ccm Stickstoff bei 10° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_1$:	Gefunden:
C 86,15 %	85,95 %
H 6,66	6,75
N 7,18	7,28

Molekulargewichtsbestimmung.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung.
Lösungsmittel: Nitrobenzol und Eisessig.

Nitrobenzol erwies sich nicht als sehr geeignet und scheint mit dem Körper zu reagieren, da die Resultate namentlich nach längerem Arbeiten nicht befriedigten.

A. Nitrobenzol 28,7240 g
I. Substanz 0,2128 g — Depression: 0,30°
II. „ 0,4778 g — Depression: 0,70°

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
195	175	168

B. Eisessig 21,8750 g
I. Substanz 0,2182 g — Depression: 0,21°
II. „ 0,4230 g — Depression: 0,41°

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
195	184	182

Die Ausbeute betrug aus 6,0 g der Mischung von Base und Chlorhydrat 3,0 g reines Produkt, was 60 % der Theorie entspricht. Bei Anwendung molekularer Gewichtsteile von Base und Chlorhydrat, womit die ersten Versuche gemacht worden waren, verläuft der Process langsamer und mit schlechterer Ausbeute. Geringe Anteile von Anilin und Indol bilden sich stets bei dieser Reaktion. Dasselbe wurde auch bei Destillation von Base und Chlorhydrat im Vakuum beobachtet. Wahrscheinlich bilden sich bei der hohen Temperatur geringe Mengen von O-Diamidostilben aus O-Diamidodibenzyl durch Oxydation, welches erstere in der bekannten Weise reagiert.

Als Apparat zur Erzeugung der gleichmässigen, hohen Temperatur diente ein mit einem seitlichen Ansatze versehener langhalsiger Kolben, in welchem die gewünschte, hochsiedende Fraktion aus Petroleum zum Sieden erhitzt wurde. Sowohl das einerseits zugeschmolzene Rohr, in welchem sich die Substanz befand, wie der seitliche Ansatz für die Petroleumdämpfe war mit einem Luftkühler versehen. Der Apparat konnte so, wenn einmal im Gange, ohne Ueberwachung Tag und Nacht im Betriebe sein.

O-Diamidodibenzyl ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther, Toluol und Eisessig, in Ligroin in der Hitze löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert er in monoklinen, scharfbegrenzten, glänzenden, farblosen Prismen mit häufigen Zwillingsbildungen. Auch aus ätherischer Lösung sind beim langsamen Verdunsten schöne Krystalle zu erzielen. In reiner conc. H_2SO_4 löst er sich farblos auf, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure entsteht eine tiefblaue bis grüne Färbung, die gleiche Reaktion zeigt bekanntlich das analog konstituierte Carbazol und auch Diphenylamin. Mit roher conc. Schwefelsäure entstehen tiefblaue Färbungen. Die Reaktionen sind sehr scharf und treten mit einem Minimum von Substanz ein, auch wenn dieselbe nicht rein ist. Die Pyrrolreaktion zeigt der Körper nicht. Er ist eine schwache Base, in verdünnter Salzsäure vollständig unlöslich. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Dagegen wurde eine Nitrosamin dargestellt und ein leicht zersetzliches Chlorhydrat, welche beide Körper nachfolgend beschrieben sind.

Beim sehr langsamen Verdunsten einer Ligroinlösung des Körpers werden wohlausgebildete Krystalle erhalten, deren Messung ebenfalls Herr Fels in dankenswerter Weise übernommen hat.

Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 1{,}4308 : 1 : 1{,}0373$$
$$\beta = 91^{\circ}52'$$

Prismen $\{110\}$ mit $\{111\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{011\}$ am Ende, oder statt letzterer Form ein steiles, stark gerundetes Flächenpaar.

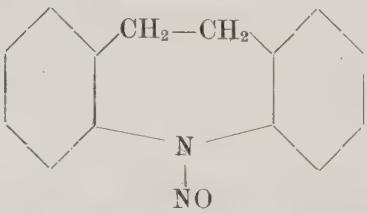
$$(110) : (\bar{1}10) = 69^{\circ}55\frac{1}{2}'$$
$$(110) : (111) \quad 37 \quad 55$$
$$(\bar{1}10) : (111) \quad 79 \quad 9\frac{1}{2}$$

Das Chlorhydrat bildet sich beim Einleiten von trockener Salzsäure in die gekühlte, ätherische Lösung der Base. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist sorgfältig zu vermeiden, da mit conc. Salzsäure im Ueberschuss eine grüne, amorphe, nicht zu charakterisierende Substanz gebildet wird. Das Chlorhydrat scheint sehr zersetzlich zu sein, da eine nach zweistündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ausgeführte Analyse einen bedeutend zu niedrigen Halogengehalt ergab. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

0,1444 g Substanz gaben 0,0593 AgCl = 0,0147 Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_1 . HCl$:	Gefunden:
15,40 %	10,18 %

Nitrosamin.



Wegen der Unlöslichkeit des O-Imidodibenzyls in verdünnter Salzsäure und in Alkalien ist die Darstellung des Nitrosamins in üblicher Weise nicht möglich. Folgendes Verfahren, welches vielleicht auch in anderen ähnlichen Fällen gute Dienste leistet, führte elegant und glatt zur gewünschten Verbindung:

O-Imidodibenzyl (0,5 g) werden in circa 10 ccm absolutem Aether gelöst. In diese Lösung trägt man unter stetigem Umschütteln und guter Kühlung in kleinen Portionen abwechselnd conc. Essigsäure (2,0 g) und fein gepulvertes Natriumnitrit (0,4 g, das $1\frac{1}{2}$fache der theoretischen Menge) ein. Nach circa einer halben Stunde ist diese

Operation beendet. Man stellt dann das Reaktionsgemisch 3—4 Stunden in Eiswasser, zeitweise umschüttelnd. Die farblose, ätherische Lösung des O-Imidodibenzyls ist gelb geworden. Vom entstandenen Na-Acetat wird abgegossen und dieses wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden im Scheidetrichter 3—4mal tüchtig mit Sodalösung durchgeschüttelt, um salpetrige Säure und Essigsäure zu entfernen. Nach dem Trocknen mit kohlensauerem Kali lässt man den Aether freiwillig verdunsten, schliesslich wird über Schwefelsäure und Aetzkali im Vakuum getrocknet. Man erhält so direkt ein krystallisiertes Produkt, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin analysenrein ist. Feine, bis 5 mm lange, glänzende gelbe Nadeln vom Schp. 120°. Charakteristisch ist für das Nitrosamin des O-Imidodibenzyls, dass es sich auch in reiner conc. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löst. Die Liebermann'sche Reaktion zeigt der Körper dagegen nicht, was wahrscheinlich in der Zersetzung durch conc. Schwefelsäure seinen Grund hat. Erhitzt man das Nitrosamin mit verdünnter oder conc. Säure, so ist salpetrige Säure durch KI-Stärkepapier nachweisbar.

0,1454 g Substanz gaben 16,3 ccm N bei 11° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N 12,50 %	12,60 %.